



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

*DIFUSIÓN Y ADSORCIÓN EN UN PORO CATALÍTICO DE FORMA IRREGULAR
USANDO LA APROXIMACIÓN DE FICK-JACOBS*

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:

M. EN C. ALDO LEDESMA DURÁN

TUTOR:

**DR. IVÁN SANTAMARÍA HOLEK
FACULTAD DE CIENCIAS**

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

**DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DÁVILA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA
FACULTAD DE QUÍMICA**

CIUDAD UNIVERSITARIA, MAYO DE 2017



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.

Índice general

1. Generalidades	1
1.1. Resumen de la tesis	1
1.2. Motivación	2
1.2.1. Importancia del estudio de los medios porosos	2
1.2.2. Importancia de la difusión en sistemas confinados	3
1.2.3. Importancia de la adsorción	4
1.2.4. Importancia de la catálisis	6
1.3. Objetivos y organización de este trabajo	8
2. Antecedentes	12
2.1. Difusión en sistemas confinados	13
2.2. El estudio de los medio porosos	15
2.3. Difusión efectiva en un medio poroso	16
2.4. La adsorción en el esquema de Langmuir	18
2.5. Generalidades sobre la catálisis	20
2.6. Pasos en la catálisis heterogénea en un reactor	22
2.7. Coeficiente de transferencia de masa	25
2.8. Factor de efectividad	27
3. Aproximación de Fick-Jacobs generalizada para describir la adsorción y desorción en poros irregulares	33
3.1. Introducción	34
3.2. Balance de masa en poros	37
3.3. Proyección de la ecuación de balance de masa: ecuación generalizada de Fick-Jacobs y aspectos geométricos	39
3.3.1. Hipótesis de rápida relajación transversal	40
3.3.2. Flujo superficial reducido y ecuación generalizada de Fick-Jacobs	42
3.4. Condiciones para la validez del esquema general de Fick-Jacobs. Difusión	44
3.5. Aplicaciones de la ecuación de Fick-Jacobs generalizada: cinéticas de adsorción-desorción	48
3.5.1. Concentración promedio. Producción promedio	48
3.5.2. Efecto de la densidad de sitios activos en la distribución de masa	51
3.5.3. Interacción entre la difusión de masa y la velocidad de reacción efectiva	54
3.6. Conclusiones y Perspectivas	57

4. Factor de efectividad y coeficiente de transferencia de masa en poros cónicos utilizando un modelo generalizado Fick-Jacobs	66
4.1. Introducción	67
4.2. Ecuación generalizada Fick-Jacobs para la adsorción	69
4.3. Definición del coeficiente de transferencia de masa y del factor de efectividad para un poro	74
4.4. Poros rectangulares	78
4.4.1. Coeficiente de transferencia de masa	78
4.4.2. Factor de efectividad	79
4.5. Solución exacta para poros trapezoidales	80
4.5.1. Coeficiente de transferencia de masa de un poro trapezoidal	81
4.5.2. Factor de efectividad	85
4.6. Aproximación de poros inclinadas de anchura constante	88
4.7. Discusión y conclusiones	91
5. Relación entre la porosidad y tortuosidad de una membrana formada por poros irregulares desconectados y el coeficiente de difusión espacial del modelo Fick-Jacobs	100
5.1. Introducción	101
5.2. Coeficiente de difusión efectivo de una membrana de poros no interconectados	104
5.2.1. La resistencia interna al flujo difusivo de un solo poro.	104
5.2.2. Difusión efectiva de un sistema poro-celda	107
5.2.3. Membrana compuesta de múltiples poros	110
5.3. Comparación entre los flujos dados por diferentes coeficientes de difusión . .	112
5.4. Discusión y conclusiones	113
6. Difusión superficial y catálisis dentro de un poro irregular utilizando un esquema de Fick-Jacobs	119
6.1. Introducción	120
6.2. Ecuación para la concentración de partículas adsorbidas: difusión superficial y adsorción	123
6.3. Coeficiente de difusión aparente	127
6.3.1. Coeficiente de difusión de una membrana	129
6.4. Ejemplos ilustrativos	131
6.4.1. Forma de los coeficientes de difusión en un poro rectangular	131
6.4.2. Dependencia en las condiciones de frontera	133
6.4.3. Poros trapezoidales.	135
6.4.4. Distribución de partículas de bulk y superficie.	136
6.4.5. Tipos de isoterma de adsorción.	137
6.4.6. Catálisis heterogénea: reacción de isomerización	139
6.4.7. Perfiles espacio-temporales	140
6.4.8. Coeficiente de difusión de una membrana	143
6.5. Discusión y conclusiones	146
7. Resumen y perspectivas de esta Tesis	151

AGRADECIMIENTOS

Al Posgrado de Ciencia e Ingeniería en Materiales,
A la Facultad de Ciencias y el Instituto de Investigaciones Materiales de la UNAM,
A los compañeros de la UMDI-Juriquilla,
A los coautores Iván Santamaría Holek y Saúl Iván Hernández Hernández,
Al comité tutor Luis Felipe del Castillo Dávila y Pedro Roquero Tejeda,
A los sinodales Rosalío Rodríguez, Luis Vicente Hinestroza y Leonardo Dagdug,
Es gracias a ustedes que es posible el presente trabajo.
A.L.D.

PROYECTOS

Este trabajo se llevo a cabo con la beca de Doctorado No. 221505 otorgada por CONACyT. Además, este trabajo junto con las publicaciones derivadas de él formaron parte de proyectos en colaboración con el Dr. Iván Santamaría Holek (tutor de esta tesis) y el Dr. Saúl Iván Hernández Hernández:

ISH Proyectos UNAM-DGAPA-PAPIIT, No. IN-113415 y No. IN-116617.

SIHH Beca de retención CONACYT, No. 207109; Proyecto DGTIC-UNAM No. SC15-1-IR-100; Proyecto DGTIC-UNAM No. SC16-1-IR-113; Proyectos UNAM-DGAPA-PAPIIT, No. IN-113415 y No. IN-116617.

PUBLICACIONES

El trabajo de esta tesis se reparte en 4 publicaciones:

1. **Ledesma-Durán, A.**, Hernández-Hernández, S. I., Santamaría-Holek, I. (2016). Generalized Fick–Jacobs Approach for Describing Adsorption–Desorption Kinetics in Irregular Pores under Nonequilibrium Conditions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(14), 7810-7821. Publicado.
2. **Ledesma-Durán, A.**, Hernández-Hernández, S. I., Santamaría-Holek, I. Effectiveness Factor and Mass Transfer Coefficient in Wedge and Funnel Pores using a Generalized Fick-Jacobs Model. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(51), 29153-29161 . Publicado.
3. **Ledesma-Durán, A.**, Hernández-Hernández, S. I., Santamaría-Holek, I. Relation between the porosity and tortuosity of a membrane formed by disconnected irregular pores and the spatial diffusion coefficient of the Fick-Jacobs model. *Physical Review E*. Enviado.
4. **Ledesma-Durán, A.**, Hernández-Hernández, S. I., Santamaría-Holek, I. Diffusion and adsorption inside an irregular catalytic pore using the Fick-Jacobs model. *The Journal of Physical Chemistry C*. En progreso.

DECLARACIÓN

Por la presente declaro que, salvo cuando se haga referencia específica al trabajo de otras personas, el contenido de esta tesis es original y no se ha presentado total o parcialmente para su consideración para cualquier otro título o grado en esta o cualquier otra Universidad. Esta tesis es resultado de mi propio trabajo y no incluye nada que sea el resultado de algún trabajo realizado en colaboración, salvo que se indique específicamente en el texto.

A.L.D.

LISTA DE SÍMBOLOS

Mayúsculas

C	—	Concentración en un sistema bidimensional (mol/cm ²).
C_0	—	Concentración de alimentación (mol/cm ²).
C_A, C_B	—	Concentración en el bulk de las sustancias A y B, respectivamente (mol/cm ²).
C_S, C_s	—	Concentración superficial de una sustancia (mol/cm ²).
C_t	—	Concentración total (bulk y superficie) (mol/cm ²).
C_T, C_m	—	Concentración máxima que puede adsorber un poro (mol/cm ²).
D_0	—	Difusión molecular (cm ² /s).
D_c	—	Difusión efectiva de un sistema poro-celda (cm ² /s).
D_{FJ}, D_x, D_b	—	Difusión efectiva de un poro (cm ² /s).
D_m	—	Difusión efectiva de una membrana (cm ² /s).
D_s	—	Coefficiente de difusión superficial (cm ² /s).
G	—	Reacción volumétrica (mol/cm ² s).
L	—	Largo del poro (cm).
H	—	Flujo total (mol/ s).
J, J	—	Flujo difusivo por unidad de área (mol/cm s).
J_b, J_s, J_t	—	Flujo de bulk, superficial y total (mol/cm s).
K	—	Constante de equilibrio (Depende del tipo de reacción).
N	—	Número de partículas (mol).
R	—	Velocidad de reacción (mol/s); Radio de partícula (cm).

Minúsculas

c	—	Concentración reducida unidimensional (mol/cm).
d	—	Boca del poro (cm).
g	—	Reacción volumétrica reducida (mol/cm s).
h	—	Línea media del poro (cm).
i	—	Número imaginario $\sqrt{-1}$ (-). Índice para numerar paredes.
j	—	Flujo reducido (mol/s).
j_s	—	Flujo superficial (mol/s).

k, k_0	—	Coefficiente de transferencia de masa en presencia/ausencia de reacción, respectivamente (cm/s).
k_A, k_D, k_S	—	Constante de reacción de adsorción, desorción y catálisis respectivamente (Depende).
l_1, l_2	—	Longitud de la pared (cm).
r	—	Velocidad de reacción reducida (mol/s).
s	—	Concentración superficial (mol/cm).
u_0	—	Parámetro de forma de poro cónico (-).
w	—	Ancho del poro (cm).
w_1, w_2	—	Funciones de forma del poro (cm).
x	—	Coordenada longitudinal (cm).
y	—	Coordenada transversal (cm).
z	—	Coordenada a lo largo de la línea media (cm).

Letras griegas

δ	—	Factor de constricción (-).
δ_t, δ_s	—	Factor de constricción generalizado y superficial (-).
η	—	Factor de efectividad (-).
γ	—	Densidad de longitud de arco (-).
λ	—	Velocidad de conversión (-)
ϕ	—	Porosidad (-); Módulo de Thiele (-)
Φ	—	Módulo de Thiele generalizado (-)
κ	—	Constante de velocidad en una reacción lineal (1/s)
τ	—	Tortuosidad (-).

Capítulo 1

Generalidades

1.1. Resumen de la tesis

En este trabajo usamos un esquema de aproximación bien conocido previamente en la descripción de la difusión de sistemas confinados para estudiar ahora el proceso completo de la catálisis heterogénea en medios porosos. Este modelo es el de Fick-Jacobs que consiste básicamente en promediar la ecuación de balance de masa a lo largo de la dirección transversal al transporte dentro de un poro.

En este trabajo dedujimos primeramente una ecuación de Fick-Jacobs generalizada que considera no solamente la difusión dentro de un poro de paredes sólidas, sino también paredes adsorbentes y cómo la forma específica de éstas afecta el transporte. Si bien la forma irregular del poro produce una reducción en el transporte difusivo efectivo, nosotros hemos demostrado que la eficiencia de la adsorción o desorción en un poro pueden verse incrementados por esta misma irregularidad. La gran ventaja de la ecuación de Fick-Jacobs generalizada que nosotros hemos demostrado es que permite entender cualitativamente con precisión cómo la difusión y la adsorción dependen de la constricción y tortuosidad del poro en cuestión.

Para entender la relación entre ambos procesos y la geometría de un poro, en una segunda fase del trabajo hemos establecido de manera precisa cómo los coeficientes de transferencia de masa y el factor de efectividad se ven afectados por la presencia de aberturas o cuellos de botella. Esto lo hemos hecho para pequeñas secciones de tubos de tal manera que podemos considerarlas como conos dentro de un poro. Este estudio permite entender cómo la difusión y la reacción limitan un proceso. No obstante a la simplicidad de este estudio, éste nos permitió establecer criterios muy precisos acerca de cómo diseñar artificialmente materiales porosos en función de los resultados de transporte que uno requiera. En particular, nuestro estudio demostró que una manera eficiente de adsorber material es a través de poros en forma de embudos. Es de destacar el hecho de que el estudio que nosotros hemos realizado con detalle

para geometrías muy simplificadas puede extenderse a otras geometrías más complejas, por ejemplo, para poros sinusoidales más semejantes a la estructura interior de zeolitas.

Con el objeto de generalizar los resultados que hemos obtenidos para un poro de un material poroso, en una tercera fase del trabajo consideramos cómo se usan nuestros resultados para materiales completos compuestos de muchos poros. En este aspecto hemos estudiado la relación que existe en el coeficiente de difusión local dictado por el modelo de Fick-Jacobs con el coeficiente efectivo de una membrana. Esta relación considera cómo la geometría interna particular de cada poro puede verse reflejada en parámetros macroscópicos de gran interés en el diseño de membranas como la porosidad, la tortuosidad y el factor de constricción.

Una vez que hemos considerado la interrelación entre la difusión y la adsorción, en una última fase del trabajo hemos considerado al fin un proceso catalítico entre dos especies químicas, una que es adsorbida en las paredes y se convierte mediante una reacción de isomerización en otra especie que puede ser desorbida al volumen del poro. En este estudio, tanto la difusión volumétrica como la difusión superficial toman un rol preponderante. En estudios preliminares de este problema, encontramos que la relación entre estas dos cantidades resulta crucial en la determinación de la eficiencia química de un medio poroso.

1.2. Motivación

En este trabajo se estudiarán en la escala mesoscópica tres procesos que resultan cruciales en los avances en ingeniería de materiales de nuestro tiempo, a saber, la difusión en sistemas confinados, la adsorción y la catálisis heterogénea. A continuación proporcionamos un somero resumen de la importancia de cada uno de estos procesos en la industria de nuestros tiempos.

1.2.1. Importancia del estudio de los medios porosos

En este trabajo nos preocupa el problema específico de la difusión, la adsorción y la catálisis heterogénea en sólidos porosos. Tales materiales encuentran una aplicación generalizada ya sea como catalizadores o adsorbentes, que son temas de considerable importancia práctica. Recientemente han atraído aún más la atención debido a su potencial como materiales con una amplia gama de aplicaciones que van desde detección óptica para la administración de fármacos hasta el refinado del petróleo [1.9]. Para lograr una alta capacidad y actividad, tales materiales generalmente tienen poros muy finos. El transporte a través de estos poros se produce principalmente por difusión y ésta a menudo afecta o incluso controla la velocidad global del proceso. Una comprensión detallada de las complejidades del comportamiento de difusión en los medios porosos es esencial para el desarrollo, diseño y optimización de los

procesos de adsorción y catalísis en el desarrollo de nuevas tecnologías [1.6]. Por otra parte, un estudio como el de este trabajo conduce a una mejor comprensión de cuestiones tan fundamentales como la interacción entre las moléculas y las superficies sólidas y el comportamiento de los sistemas moleculares usando una reducción de dimensionalidad [1.8]. En particular, una clase de materiales microporosos que es de especial interés tanto desde el punto de vista teórico como práctico son las zeolitas. Éstas incluyen desde aluminosilicatos cristalinos microporosos hasta silicatos de titanio y aluminofosfatos. Estos materiales forman la base de muchos adsorbentes prácticos y son usados también como catalizadores [1.14]. Combinan las ventajas de una alta área específica y un tamaño de microporo uniforme. Como resultado, ofrecen propiedades únicas tales como la adsorción selectiva por tamaño que puede ser explotada para lograr separaciones útiles y mejorar la eficiencia de los procesos catalíticos [1.4]. La regularidad de la estructura de poros, que se determina por la estructura cristalina, ofrece la importante ventaja de que es posible investigar el efecto del tamaño de poro en las propiedades de transporte [1.13], ver Fig. 1.1.



Figura 1.1: En la actualidad es posible rastrear la concentración de sustancias dentro de medios porosos por medio de microscopía de interferencia. Esto permite ligar las condiciones microscópicas con las propiedades macroscópicas. En la imagen se muestra a) una zeolita MOF usando SEM, b) su estructura interna de canales, y finalmente c) los perfiles de concentración observados en el experimento. Imagen tomada de Ref. [1.7].

1.2.2. Importancia de la difusión en sistemas confinados

La difusión de moléculas y partículas en sistemas constreñidos por fronteras de formas y características diversas tiene una amplia presencia en la naturaleza [1.12]. Ejemplos concretos de sistemas confinados donde ocurre difusión de partículas se encuentran en la medicina, ya sea en la liberación controlada de fármacos suministrados en una microcápsula, en la penetración en un tejido tumoral de un medicamento con propiedades anticancerígenas, o la migración a través de la piel de fotones de algunos novedosos dispositivos de imageneología, entre otros. En la Biología molecular, algunos ejemplos son la absorción de iones a través de los canales iónicos, o a través de nanoporos sintetizados artificialmente. Otros ejemplos se

encuentran en la migración de ligandos hacia sus receptores o hacia los sitios activos de una proteína, en la búsqueda de sitios de unión que ejecuta un cierto ligando sobre una cadena de ADN durante un proceso de reconocimiento molecular. En general, la difusión en sistemas confinados está presente en general en los mecanismos de comunicación química a nivel subcelular [1.10]. Por si esto fuera poco, otros ejemplos en la química donde ocurren fenómenos difusivos en medios confinados son aquellos que se llevan a cabo dentro de minirreactores y en medios porosos o adsorbentes [1.13], o bien en las técnicas de separación de partículas que tienen como fundamento el uso de cribas moleculares o el intercambio iónico, como son la ósmosis, la cromatografía y la electroforesis [1.4]. Finalmente, en la nanotecnología, los ejemplos incluyen el transporte de partículas a través de nanotubos de carbono, o a través de membranas sintéticas semipermeables, además de todos los eventos que pueden suceder en el interior de muchas microestructuras sintetizadas en el laboratorio destinadas, por ejemplo, para el enfriamiento por microfluidez, para aplicaciones en biosensores, o para el almacenamiento de sustancias como el hidrógeno en los más adelantados prototipos de baterías [1.4]. Para una referencia completa y detallada de todas estas aplicaciones, ver Fig. 1.2 y Ref. [1.12, 1.11].

1.2.3. Importancia de la adsorción

Las moléculas se adsorben prácticamente en todas las superficies. La cantidad que se adsorbe es aproximadamente proporcional a la cantidad de la superficie [1.3]. Como resultado, los adsorbentes comerciales son altamente porosos, con áreas de superficie típicamente de varios cientos de metros cuadrados por gramo. Algunos adsorbentes especializados tienen áreas de superficie de hasta $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ [1.5]. Los adsorbentes han sido convenientemente divididos en tres clases: átomos de carbono, materiales inorgánicos y polímeros sintéticos. Los carbones tienen superficies no polares que se utilizan para adsorber moléculas no polares, especialmente hidrocarburos. Los materiales inorgánicos varían ampliamente desde la alúmina activada, el gel de sílice, las arcillas y la tierra de Fuller. La clase más importante de adsorbentes inorgánicos son las zeolitas, una subclase de tamices moleculares. Estos son aluminosilicatos cristalinos con tamaños de poro específicos localizados dentro de pequeños cristales. Finalmente, los polímeros adsorbentes tienden a capturar iones polivalentes con preferencia a los monovalentes. Estos son sorprendentemente útiles para adsorber materiales hidrófobos, incluyendo solutos tales como drogas y pigmentos.

Hay que mencionar que la adsorción es casi siempre un proceso no estacionario que implica un fluido y un sólido [1.5]. El uso de un sólido es una diferencia importante respecto a la absorción, la destilación y la extracción porque los sólidos son difíciles de mover. Por tanto, en general, en la adsorción el fluido de alimentación es bombeado a través de un lecho fijo

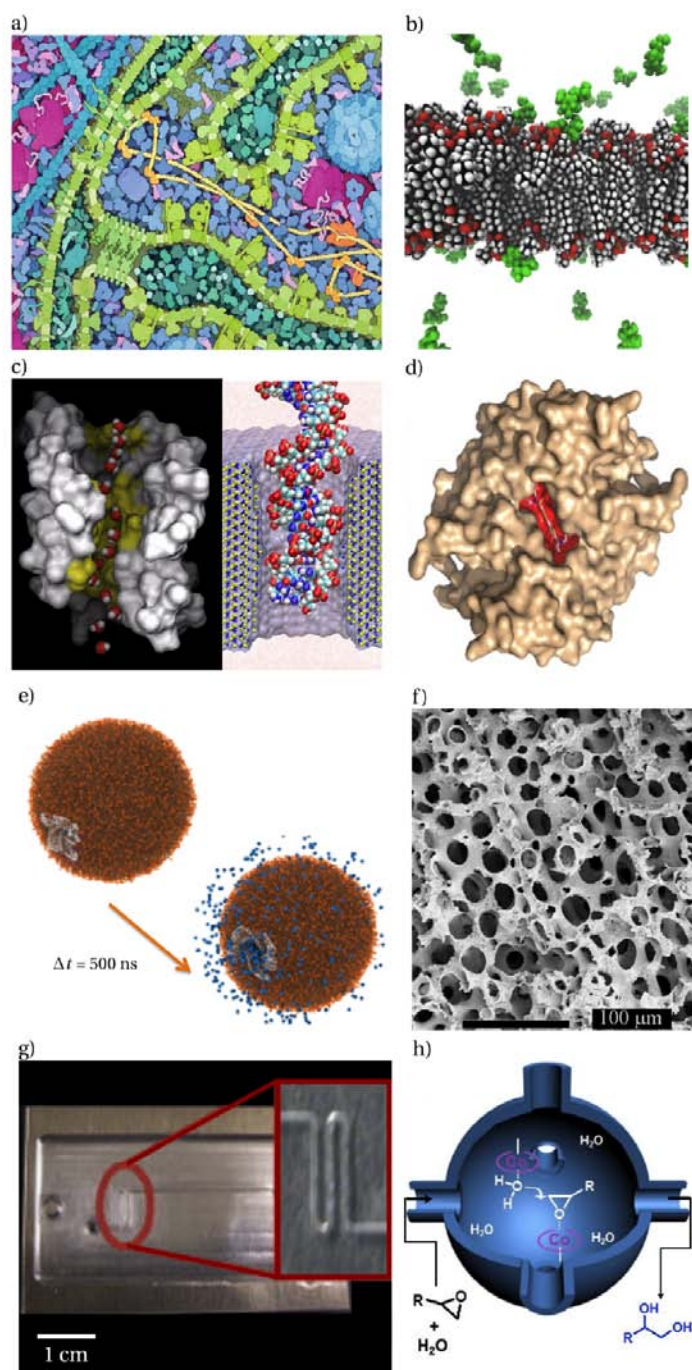


Figura 1.2: Ejemplos de sistemas microscópicos donde ocurren procesos de difusión. a) Tráfico intracelular; b) Transporte pasivo a través de membranas lipídicas; c) Transporte a través de canales biológicos y de poros sintéticos; d) Búsqueda de sitios activos dentro de proteínas; e) Liberación controlada de sustancias a partir de microcápsulas o liposomas; f) Transporte en medios mesoporosos; g) Microdiseños para el análisis de muestras; y h) Catálisis en nano-reactores. Imagen tomada de [1.12]. Ver referencias y detalles allí.

de partículas sólidas para efectuar la separación. La adsorción es importante porque puede ser eficaz en soluciones diluidas [1.1]. Los otros tipos de separaciones citadas no lo son. La capacidad para tratar fácilmente soluciones diluidas es poco común y es lo que hace que la adsorción sea especialmente valiosa. Por tanto, no es de extrañar que la adsorción resulte cara, puesto que los cambios de energía libre de una solución diluida son más grandes que los que participan en la mayoría de las destilaciones o absorciones, ver Fig. 1.3. La adsorción se aplica a procesos tan importantes como la suavización del agua, la obtención de nitrógeno, la extracción de humedad del aire comprimido, la remoción de olores o colores no deseados, el tratamiento de agua, el secado del aire, la deshumidificación de gasolina, la captura de dióxido de azufre y la separación de etanol del agua. En particular, la adsorción por carbón activado es una tecnología bien desarrollada capaz de eliminar eficazmente una amplia gama de compuestos tóxicos, produciendo un efluente de muy alta calidad [1.3].

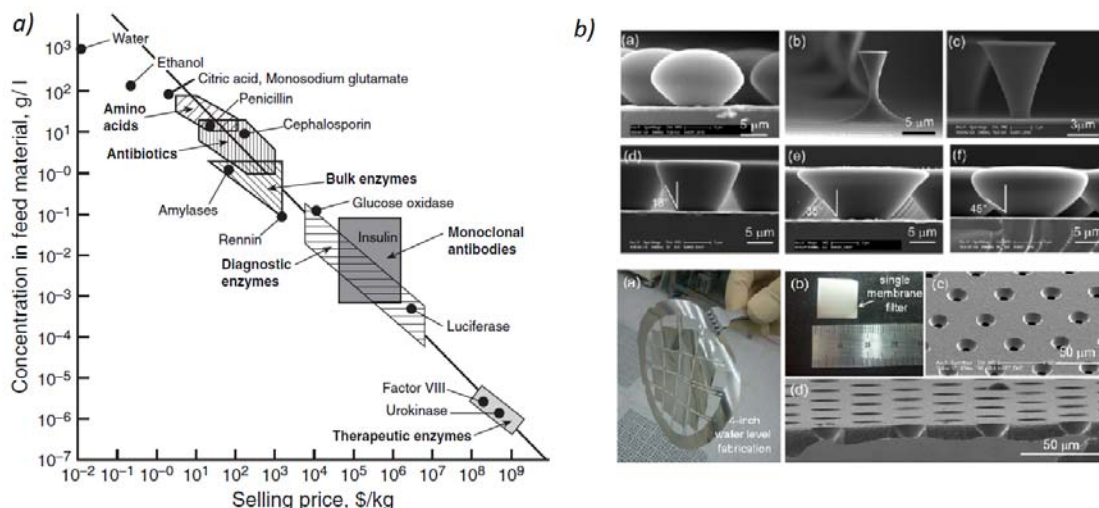


Figura 1.3: En los procesos que involucran adsorbentes, el precio del adsorbente y el de la concentración de alimentación están relacionados por proporcionalidad inversa. Es decir, entre menos concentrado es el fluido a filtrar, suele ser más caro el material que se usa para adsorberle. Imagen tomada de la Ref. [1.3]. b) En la actualidad, la fabricación de materiales artificiales permite crear medios porosos con formas específicas, por ejemplo membranas con poros cónicos que permiten regular con precisión la cantidad de material adsorbido. Imagen tomada de Ref. [1.2]

1.2.4. Importancia de la catálisis

La catálisis es ubicua en la vida y en la sociedad. Los catalizadores se utilizan en la producción de los alimentos que comemos, la ropa que usamos, la energía necesaria para calentar y enfriar nuestros hogares, las transformaciones enzimáticas que se producen a lo

largo de nuestro cuerpo para proporcionar energía para casi todos los órganos, la purificación del aire que respiramos, los combustibles utilizados en nuestros coches, y la fabricación de los materiales utilizados en y alrededor de nuestras casas y oficinas [1.4]. Los catalizadores están en el centro del funcionamiento de casi todas los seres vivos, así como muchas en transformaciones químicas de las moléculas y mezclas en productos útiles. Las enzimas en nuestro cuerpo, por ejemplo, llevan a cabo casi todas las conversiones biológicas necesarias para vivir. Son críticas en la lucha contra las infecciones, la construcción de ADN, la digestión de los alimentos, los músculos en movimiento, la estimulación de los nervios y ayudar a la respiración [1.4].

En términos de conversiones químicas, los catalizadores son responsables de la producción de más del 60 % de todos los productos químicos que se hacen y se utilizan en más del 90 % de todos procesos químicos en todo el mundo. La fabricación de catalizadores por sí sola representa más de \$10 mil millones de dólares en ventas en todo el mundo[1.4]. Su aplicación se encuentra en cuatro sectores principales: el refinado, productos químicos, polimerización y catalizadores de gases de escape. La refinación es el sector más importante en la producción de catalizadores de alquilación, craqueo, hidrodesulfuración, craqueo catalítico de un fluido, el hidrocrqueo, la isomerización, y la química de reformado. El impacto general de la catálisis se estima en \$10 billones de dólares por año [1.4]. Los intermedios preparados por catálisis se utilizan en la producción de dispositivos, productos químicos y de control que se usan en muchas aplicaciones diferentes en las industrias de fabricación, incluyendo derivados del petróleo, productos químicos, productos farmacéuticos, automóviles, materiales electrónicos, alimentos y energía.

Como si esto fuera poco, al mirar hacia el futuro, la catálisis mantiene la promesa de eliminar, o al menos reducir sustancialmente la contaminación de los procesos químicos y de petróleo, mejorar la fabricación de productos electrónicos y síntesis farmacéutica, y eliminar las fuentes de emisión estacionarias y vehiculares [1.3]. En particular, la catálisis heterogénea está en el corazón de muchos de los procesos químicos verdes dirigidos a reducir las emisiones de manera espectacular. Un catalizador, por definición, es un material que se utiliza para convertir los reactivos a los productos sin que él mismo se consuma. El objetivo es, pues, que un catalizador activo convierta los reactivos directamente a los productos sin la producción de subproductos en el camino que se conviertan ellos mismos en residuos. Así, los catalizadores ayudarían a eliminar los productos contaminantes eliminando así la mayor parte de residuos [1.3].

1.3. Objetivos y organización de este trabajo

Nuestro trabajo tiene como objetivo fundamental el describir el proceso completo de la catálisis heterogénea en un poro irregular usando el modelo de Fick-Jacobs. El proceso completo de la catálisis heterogénea en un material poroso involucra varias etapas sucesivas que involucran la difusión dentro del poro de reactantes y catalizadores, la adsorción del reactivo, la reacción catalítica en la superficie y la desorción de los productos. Por ello, en cada capítulo de esta tesis hemos desarrollado un objetivo a la vez explicado por separado. El orden de objetivos y capítulos es el siguiente:

En el capítulo 2 nos concentramos en explicar los antecedentes relacionados con los procesos de difusión, adsorción y catálisis. En esta parte explicamos el conocido modelo de Fick-Jacobs que hemos tomado como herramienta para hacer nuestro estudio. En particular, estudiamos la difusión efectiva en sistemas confinados (poros), las variables básicas en el proceso de difusión y adsorción, así como los distintos pasos en un proceso de catálisis heterogénea. Este capítulo tiene como objetivos familiarizarnos con la literatura existente en este tipo de problemas y, sobre todo, relacionarnos con los conceptos básicos de su estudio.

En el capítulo 3 nuestro objetivo es generalizar el modelo tradicional de Fick-Jacobs que se ha utilizado sólo para difusión de tal manera que podamos incluir reacciones de adsorción y desorción en su superficie. Esto nos condujo a una ecuación generalizada de Fick-Jacobs que incluye un término donde la reacción química de adsorción se ve pesada por una función que incorpora el largo y la forma de las paredes del poro. Los resultados de este esquema efectivo fueron corroborados por soluciones numéricas que probaron que nuestro ecuación resulta muy conveniente en la descripción de procesos difusión-adsorción, sobre todo para reacciones donde la adsorción no es muy grande.

En el capítulo 4 deseamos entender la relación que existe entre un proceso de difusión-adsorción con la geometría del poro. Para ello tomamos la ecuación generalizada de Fick-Jacobs que hemos deducido en el capítulo anterior y la aplicamos a ciertas membranas artificiales donde la forma de los poros se puede tomar como cónica. Esto nos permite estudiar el efecto de las gargantas o cuellos de botella en la difusión y adsorción de una membrana. La importancia de estos materiales radica en que la cantidad de material adsorbida y transferida al otro lado de la membrana está bien determinada. En este capítulo, hemos proporcionado un modelo capaz de describir con precisión la efectividad de adsorción y el coeficiente de transferencia de masa en este tipo de sistemas.

En el capítulo 5 nuestro objetivo es generalizar las ideas microscópicas del modelo de Fick-Jacobs que funcionan sólo para un poro de tal manera que se puedan relacionar con cantidades macroscópicas que se usan de manera general en el estudio de membranas. Así pues, en este

capítulo se trata de obtener la relación que existe entre el coeficiente de difusión efectivo y local de cada uno de los poros del material, con el el bien conocido coeficiente de difusión en membranas, donde la disminución del flujo está medida por parámetros macroscópicos tales como la porosidad, la tortuosidad y el factor de constricción.

En el capítulo 6 nuestro objetivo es deducir una ecuación para la concentración de partículas adsorbidas de tal manera que podamos considerar los procesos de adsorción/desorción así como la difusión superficial. Esta ecuación junto con la ecuación reducida para la concentración en el bulk nos permitirán describir la relación que existe entre las concentraciones volumétrica y superficial de cada una de las sustancias químicas dentro del poro con la geometría de éste. Por ello, con estas ecuaciones buscaremos describir un proceso catalítico sencillo como el de una reacción de isomerización dentro de un poro. Además se buscará relacionar estas dos ecuaciones con el coeficiente de difusión de una membrana medido por experimentos de adsorción.

Finalmente, en el capítulo 7 haremos el resumen de los principales resultados de este trabajo con el objetivo de discutir a su vez sus alcances, limitaciones y posibles perspectivas de trabajos futuros.

Bibliografía

- [1.1] CARBERRY, J. J., AND VARMA, A. *Chemical Reaction and Reactor Engineering*. Dover, New York, 2001.
- [1.2] CHOI, D.-H., YOON, G.-W., PARK, J. W., IHM, C., LEE, D.-S., AND YOON, J.-B. Fabrication of a membrane filter with controlled pore shape and its application to cell separation and strong single cell trapping. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 25, 10 (2015), 105007.
- [1.3] CUSSLER, E. L. *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
- [1.4] DEUTSCHMANN, O., KNÖZINGER, H., KOCHLOEFL, K., AND TUREK, T. *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*. Wiley Online Library, 2009.
- [1.5] FOGLER, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice-Hall International, London, 1999.
- [1.6] KÄRGER, J., BINDER, T., CHMELIK, C., HIBBE, F., KRAUTSCHEID, H., KRISHNA, R., AND WEITKAMP, J. Microimaging of transient guest profiles to monitor mass transfer in nanoporous materials. *Nature Materials* 13, 4 (2014), 333–343.
- [1.7] KÄRGER, J., KORTUNOV, P., VASENKOV, S., HEINKE, L., SHAH, D. B., RAKOCZY, R. A., TRAA, Y., AND WEITKAMP, J. Unprecedented insight into diffusion by monitoring the concentration of guest molecules in nanoporous host materials. *Angewandte Chemie International Edition* 45, 46 (2006), 7846–7849.
- [1.8] KÄRGER, J., AND RUTHVEN, D. *Diffusion in Zeolites*. 1992.
- [1.9] KÄRGER, J., RUTHVEN, D. M., AND THEODOROU, D. N. *Diffusion in Nanoporous Materials*. John Wiley & Sons, New York, 2012.
- [1.10] KEENER, J. P., AND SNEYD, J. *Mathematical Physiology*, vol. 1. Springer, 1998.

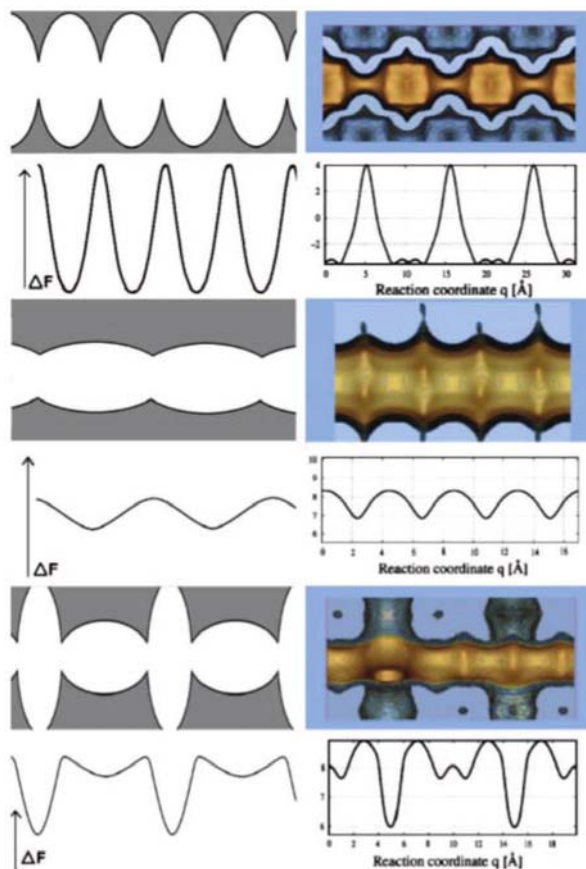
- [1.11] MARTENS, S. *Transport of Brownian particles in confined geometries: Steps beyond the Fick-Jacobs approach*. Dissertation: Humboldt-Universität zu Berlin, 2013.
- [1.12] PINEDA, I. *Sobre la Difusión en Sistemas Confinados: una Aproximación al Estudio de Canales*. Tesis: Universidad Autónoma Metropolitana, 2013.
- [1.13] ROQUE-MALHERBE, R. M. *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*. CRC Press, Boca raton, FL, 2012.
- [1.14] SMIT, B., AND MAESEN, T. L. Molecular simulations of zeolites: adsorption, diffusion, and shape selectivity. *Chemical Reviews* 108, 10 (2008), 4125–4184.

Capítulo 2

Antecedentes

Resumen

Se presentan las ideas elementales acerca de los modelos de campo medio existentes acerca de los temas de difusión, adsorción y catálisis heterogénea. Este capítulo ofrece una visión panorámica acerca de la ecuación de difusión deducida por Fick y de los modelos analíticos existentes en el estudio de este proceso dentro de medios porosos. En cuanto a la adsorción, en este apartado explicamos someramente sus causas físicas así como describimos el modelo de Langmuir para determinar las curvas de adsorción basado en simples argumentos de conservación sobre la pared de los poros del material. Finalmente, en la sección dedicada a la catálisis heterogénea describimos brevemente sus causas así como su modelación elemental por el método de LHHW donde se enfatiza el papel del paso limitante en la velocidad total de los procesos. Finalmente y más importante, damos una breve introducción al modelo de Fick-Jacobs que describiremos con detalle a lo largo de todo el trabajo. Esta introducción tiene el propósito de familiarizar al lector con los conceptos y la terminología usada a lo largo de todo el trabajo, así como con los libros y las tesis que aparecen en la Bibliografía que son la base de este trabajo.



2.1. Difusión en sistemas confinados

La tendencia de la materia a migrar de una manera tal que se eliminen las variaciones espaciales en la concentración aproximándose de ese modo a un estado de equilibrio uniforme es bien conocida. Tal comportamiento conocido como **difusión** que es una propiedad universal de la materia (en todas las temperaturas distintas a cero) es simplemente una manifestación de la tendencia a la entropía máxima o la máxima aleatoriedad [2.24]. La velocidad a la que se produce la difusión varía ampliamente, desde una escala de tiempo de segundos para los gases, hasta milenios para sólidos cristalinos a temperaturas ordinarias. La importancia práctica, por tanto, depende de la escala de interés en cualquier situación particular.

El estudio cuantitativo de la difusión en la escala mesoscópica se basa en los trabajos de Fick [2.15, 2.29] quien logró plantear que el flujo difusivo se debe a una diferencia de concentraciones, de tal manera que la relación entre estas cantidades es de proporcionalidad directa. A la constante de proporcionalidad se le conoce como **coeficiente de difusión** D_0 , y depende de la naturaleza de las sustancias empleadas. La **primera ley de Fick** está dada por

$$J = -D_0 \nabla C. \quad (2.1)$$

Usando la conservación de la masa, Fick dedujo la expresión conocida actualmente como la **segunda ley de Fick** o simplemente la ecuación de difusión,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \nabla^2 C. \quad (2.2)$$

En el estudio de la **difusión en sistemas confinados** las fronteras juegan un papel importante, pues hacen precisamente que el medio donde ocurre la difusión se encuentre constreñido. Por ejemplo, en la difusión a través de medios porosos, las fronteras del sistema que definen las regiones acotadas por donde pueden transitar las partículas son extremadamente complicadas. Para atacar este tipo de problemas se han elaborado teorías efectivas. Una de ellas fue la teoría fue diseñada por Maxwell que obtuvo los coeficientes de difusión efectivos para medios heterogéneos considerando las difusividades de los componentes del medio y su arreglo espacial, tal y como si se tratara de resistencias en serie o en paralelo en problemas de circuitos eléctricos [2.9].

Tradicionalmente se ha estudiado el transporte por difusión en sistemas confinados por medio de métodos numéricos [2.26]. Sin embargo, en otra línea de investigación más reciente se ha tratado de encontrar un modelo que permita simplificar la descripción de estos sistemas mediante una reducción dimensional del problema; es decir, tratar de encontrar si existe una ecuación de evolución que dependa directamente de cantidades unidimensionales y que sea de

alguna manera equivalente al problema en dos o tres dimensiones original. El primer resultado notable en este tema fue la ecuación que obtuvo Jacobs [2.22] para la concentración lineal efectiva de las partículas $C(x, t)$ en un tubo de ancho variable $w(x)$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{1}{w} \frac{dw}{dx} \frac{\partial c}{\partial x} \right). \quad (2.3)$$

Esta ecuación que ya previamente había sugerido Fick por argumentos heurísticos fue posteriormente demostrada por Jacobs. Por tanto, se le conoce como **ecuación de Fick-Jacobs**.

Después Zwanzig dedujo formalmente una expresión similar a la de Jacobs donde la forma de la ecuación se asemejaba a la ecuación de Smoluchowski [2.43]. Esta ecuación es de la forma

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{FJ}(x) w(x) \frac{\partial c}{\partial x} \frac{1}{w} \right). \quad (2.4)$$

Al comparar ambas ecuaciones, Zwanzig asoció la forma del canal donde ocurre el confinamiento al concepto de barrera puesto que el potencial que surge de comparar con la ecuación de Smoluchowski no depende de la temperatura. En estos términos, las irregularidades del canal tienen el mismo sentido que las barreras energéticas que se conocen para las transiciones entre reactantes en una reacción química. Además, en su derivación Zwanzig dedujo que la proyección del problema de difusión en dos o tres dimensiones a un problema en una sola dimensión en la ecuación de Fick-Jacobs introduce un **coeficiente de difusión efectivo** dependiente de la posición $D_{FJ}(x)$.

Muchas propuestas para estimar el coeficiente de difusión efectivo se conocen hoy en día. Por ejemplo, se pueden citar los trabajos del mismo Zwanzig [2.43], Reguera y Rubí [2.37], Kalinay y Percus [2.23], Bradley [2.5], Szabo y Berezhkovskii [2.3], Pineda y Dagdug [2.36], Ogawa [2.32], etcétera. Los resultados acerca del uso de este coeficiente de difusión se han corroborado en distintas geometrías comparando con dinámica Browniana [2.4, 2.36] y la teoría de macrotransporte [2.12]. Para nuestros fines, utilizaremos la forma de Bradley [2.5]

$$D_{FJ}(x) = \frac{D_0}{1 + h_x^2(x) + \frac{1}{12} w_x^2(x)}, \quad (2.5)$$

que establece cómo la difusividad en un poro irregular se ve disminuida por la tortuosidad del poro [medida a través de la línea media del poro $h(x)$] y la constricción [medido a través de el ancho del poro $w(x)$]. Esta expresión considera sólo los primeros términos de una serie dependiente en las derivadas w_x y h_x , una expresión más completa puede encontrarse en Ref. [2.36] dando mejores resultados en los ajustes, ver Fig 2.1.

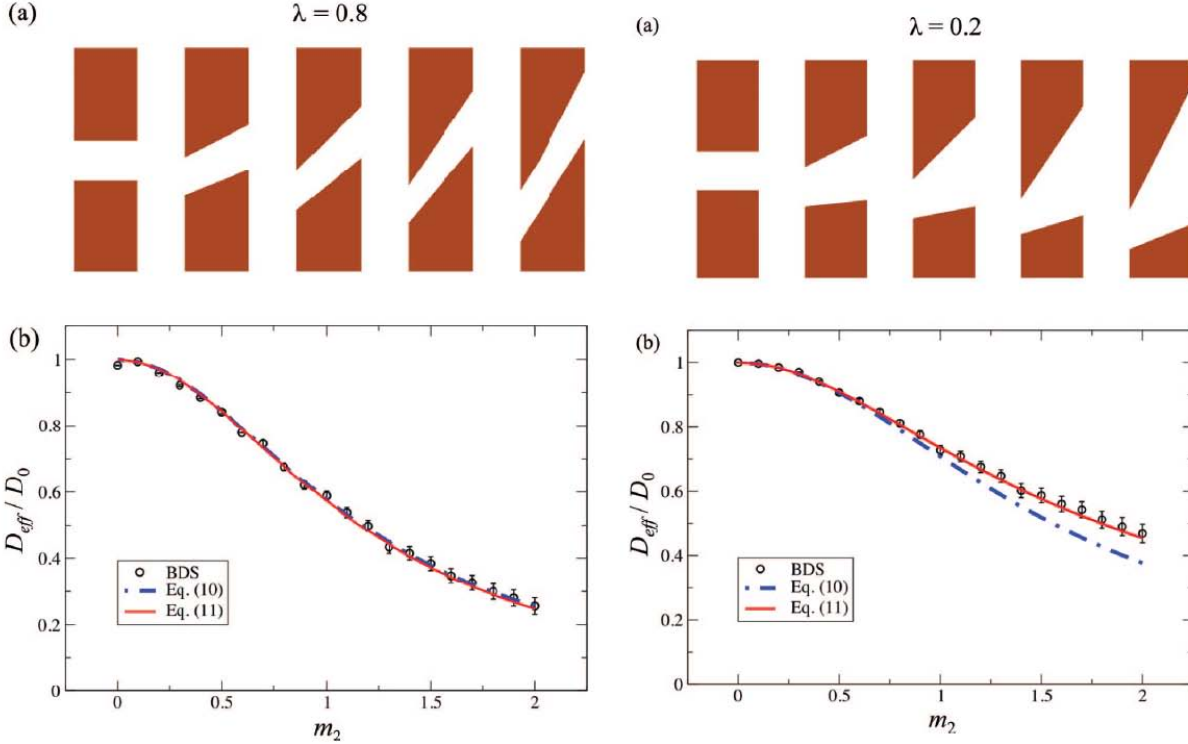


Figura 2.1: Difusividad (en la parte de abajo) como función de la inclinación de los poros (representados en la parte de arriba). Imagen tomada de Ref. [2.36].

2.2. El estudio de los medio porosos

En términos generales, cualquier material sólido que contiene cavidades, canales o intersticios puede considerarse como poroso. Formalmente hablando, un **medio poroso** es una región en el espacio que comprende al menos dos componentes de material homogéneo. Entre las fases se presenta una interfase identificables entre ellas y se tiene al menos uno de los constituyentes fijo o sólo ligeramente deformable [2.8]. Un rasgo interesante del estudio sobre este tipo de materiales es que la mayoría de los procesos de transporte (masa, fases, momento, energía, carga eléctrica) que ocurren dentro del material suelen estudiarse sólo a través de observaciones macroscópicas sobre el material y no con detalle en el interior del poro. Por tanto, al estudiar este tipo de materiales uno debe tener cautela puesto que la complejidad de las estructuras porosas pueda dar lugar a fenómenos muy complejos en la escala macroscópica [2.8].

La descripción realista de la estructura porosa aumenta significativamente la complejidad de las matemáticas involucradas, debido al acoplamiento entre los mecanismos fisicoquímicos y la complejidad geométrica del medio poroso. Con el fin de encontrar alguna aproximación analítica para este problema, desde hace muchos años se han usado dos ideas básicas en el

estudio teórico de los medio porosos [2.1, 2.13, 2.8]. La primera idea es la del modelo de **celda unitaria**. En este modelo, la matriz sólida es representada por un objeto de forma fija. Las ecuaciones de transporte se resuelven en el espacio vacío entre el sólido y el cubo imaginario que delimita la celda, ver Fig. 2.2.a. En este modelo, las condiciones de frontera con el sólido están dadas por la fisicoquímica del proceso y las condiciones de frontera sobre la celda supuestamente corresponden a las condiciones del flujo determinado por las otras celdas. Por tanto, en este modelo, la forma de la matriz sólida así como su porosidad en una celda deben ser las mismas que las del material completo. La gran ventaja de este modelo es que permite calcular las funciones de corriente sin mucho esfuerzo y para distintos tipos de flujo [2.18, 2.25, 2.27, 2.34, 2.31, 2.41, 2.33].

En un segundo modelo analítico para los medios porosos, el material poroso es simplificado como un agregado de tubos cilíndricos de radio y longitud variable, de tal manera que el flujo a lo largo de cada sección puede ser calculado fácilmente por simples argumentos de conservación, ver Fig. 2.2.b. Es decir, en un modelo de **tubos conectados** cada sección del poro es visualizada como una resistencia al flujo. Secciones del mismo poro representan resistencias en serie mientras que la interacción entre diversos poros es visualizada como resistencias en paralelo [2.30, 2.42, 2.2, 2.6, 2.14, 2.17]. Estos modelos permiten obtener un coeficiente de difusión efectivo para materiales porosos como el que describiremos en la siguiente sección.

Más recientemente, el uso de las computadoras ha traído nuevos modelos basados en redes y en la generación numérica de materiales porosos a través de los cuales los diversos flujos pueden calcularse mediante métodos numéricos. Un resumen completo puede encontrarse en la Ref. [2.8].

2.3. Difusión efectiva en un medio poroso

Los poros en un material poroso suelen no ser rectos ni cilíndricos, sino que siguen una serie de caminos tortuosos interconectados a lo largo de jaulas y gargantas de distinta sección transversal. Por ello, el transporte difusivo a lo largo de los poros se ve reducido a lo largo de estas estructuras debido al mayor tiempo que tienen que pasar las partículas dentro del material, ver Fig. 2.2.c. Esta disminución en el flujo difusivo suele cuantificarse usando el coeficiente de **difusividad** [2.20]. Este coeficiente se define como la disminución del coeficiente difusivo debido a la presencia del material poroso. Usualmente, los factores que influyen la difusividad son los siguientes [2.16]:

1. No toda el área perpendicular a la dirección del flujo está disponible para las partículas del fluido.

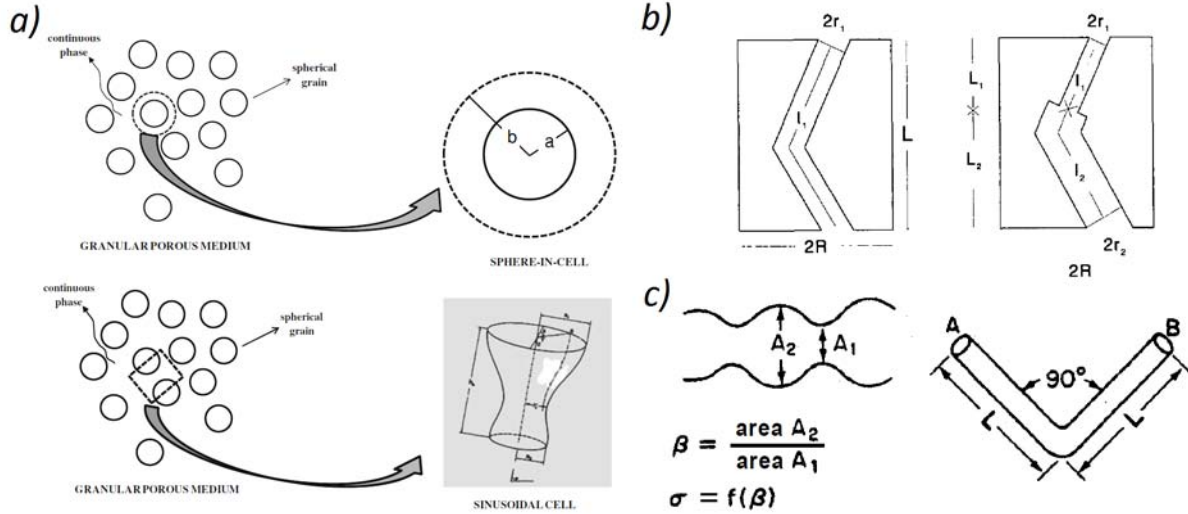


Figura 2.2: En la modelación teórica de materiales porosos hay dos ideas que subyacen en distintos modelos. La primera es que basta estudiar una región representativa de material como el modelo de celdas en a). Imagen tomada de [2.8]. La segunda es que cada poro puede verse como una colección de tubos de distinto largo y ancho como en el modelo de tubos juntos en b). Imagen tomada de [2.17]. En ambos esquemas, las irregularidades de sólido así como la trayectoria tortuosa que siguen las partículas son determinantes en la reducción del flujo difusivo en un material poroso. Esto se ilustra en c). Imagen tomada de [2.16].

2. Las trayectorias son tortuosas.
3. Los poros cambian de sección transversal a lo largo del poro.

Estos factores suelen tomarse en cuenta en tres coeficientes característicos que permiten caracterizar un material poroso. El primer factor es la **porosidad** ϕ definida como el cociente entre el volumen hueco disponible y el volumen total de la membrana. El segundo parámetro es la **tortuosidad** τ que se define como el promedio de la distancia real que viajan las partículas para cruzar la membrana y la distancia mínima entre los dos extremos del poro. Finalmente, se usa el **factor de constricción** δ que representa simplemente la resistencia intrínseca del poro al flujo debido a sus irregularidades. Dependiendo del modelo usado, este parámetro depende de los demás en distintas formas, ver un resumen en las Refs. [2.20, 2.30, 2.35, 2.10, 2.14, 2.8]. En término de estos tres parámetros, la forma más usual para el coeficiente de difusión efectivo en una membrana es

$$D_m = D_0 \frac{\phi}{\tau} \delta, \quad (2.6)$$

donde D_0 es el **coeficiente de difusión** molecular en ausencia de confinamiento [2.39, 2.16]. Esta relación se ha comprobado experimentalmente para varios materiales, ver Fig. 2.3.

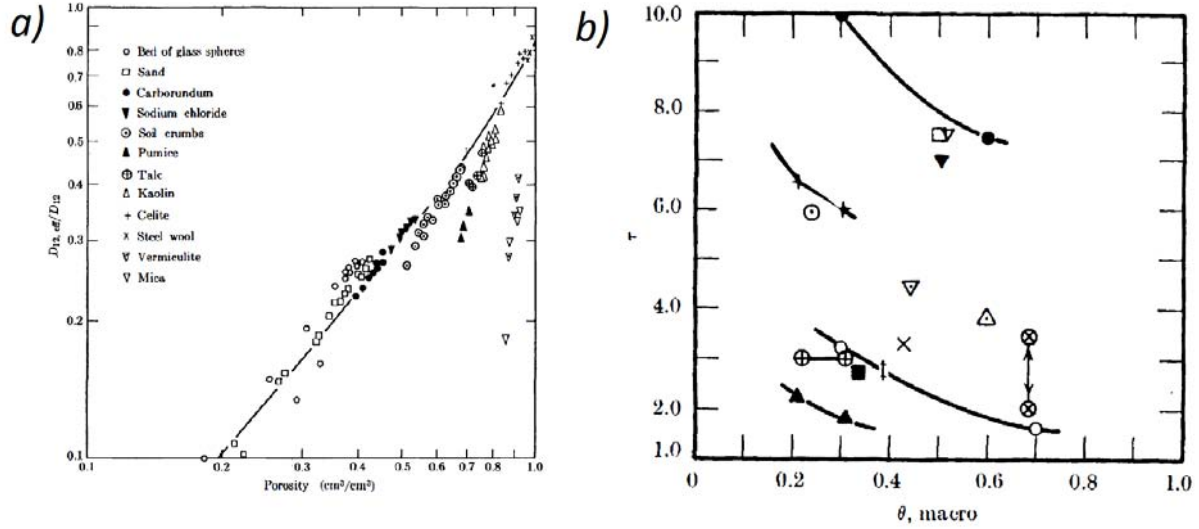


Figura 2.3: La difusividad de una membrana aumenta con la porosidad como en (a) y es inversamente proporcional a la tortuosidad como en (b). Imágenes tomadas de [2.39].

2.4. La adsorción en el esquema de Langmuir

El concepto de **adsorción** fue creado por Kayser para describir el aumento de la concentración de las moléculas de gas en las superficies sólidas [2.38]. Cualquier superficie libre de contaminación de un sólido se caracteriza por el hecho de que no todos los átomos que componen la superficie están saturados. Este hecho produce la existencia de un campo de adsorción sobre esta superficie. Este campo de adsorción causa la acumulación de las moléculas cerca de la superficie sólida. La adsorción es una tendencia general ya que produce una disminución de la tensión superficial en el sólido [2.7]. El término adsorción se utiliza para la descripción del proceso directo; para el proceso inverso se usa el término **desorción**. Para los procesos que involucran un sólido y un fluido, la adsorción puede definirse como el aumento de la concentración de moléculas de gas en una superficie sólida, o un aumento en la concentración de una sustancia disuelta en el interfaz de un sólido y una fase líquida. Estos fenómenos son causados, en ambos casos, debido a la operación de las fuerzas de superficie [2.16].

En el caso de la adsorción física de gas-sólido o **fisorción**, el gas (o adsorbato) es absorbido por la superficie del sólido (adsorbente) cuando se pone en contacto con ella. El proceso de adsorción de gas, en general, se considera como un proceso de fisorción porque las fuerzas moleculares implicados son normalmente del tipo van der Waals [2.38]. La adsorción física de gases y vapores en sólidos también podría ser clasificado de dos maneras: como adsorción móvil, que se produce cuando la molécula adsorbida se comporta como una molécula de gas en el espacio sobre la superficie, y la adsorción inmóvil, que se produce

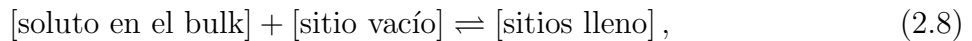
cuando la molécula adsorbida es forzada a vibrar alrededor de una adsorción sitio fijo. La adsorción física de gases en superficies sólidas se produce cuando la reacción en la superficie no implica el intercambio de electrones entre la superficie sólida y las moléculas de gas. Por otro lado, en el caso en que una reacción de intercambio de electrones entre la superficie sólida y las moléculas de gas se produce durante la adsorción, el fenómeno se denomina adsorción química o **quimisorción** [2.38].

Las **isotermas** de estos diversos materiales de adsorción representan la cantidad adsorbida del fluido en función de la concentración de alimentación del reactor [2.11]. Cualquier isoterma con una curvatura hacia abajo se conoce como favorable, y cualquier isoterma con una curvatura hacia arriba se refiere como desfavorable. Estos términos implican que la adsorción con frecuencia se utiliza para capturar pequeñas cantidades de solutos a partir de soluciones diluidas. Una isoterma altamente favorable será especialmente eficaz en soluciones diluidas, mientras que una isoterma muy desfavorable será particularmente ineficaz en esas condiciones. Aunque estos términos son útiles, hay que recordar que una isoterma que es muy favorable para la adsorción puede ser muy desfavorable cuando es el momento de eluir las especies adsorbidas. Tal elución es necesaria si el adsorbente será reutilizado [2.11].

Una de los tipos de isoterma más usada en los estudios teóricos sobre la adsorción es la **isoterma de Langmuir** pues tiene una base teórica clara [2.28]. Esta isoterma asume que el número limitado de sitios en el adsorbente están sujetos a una ecuación de balance de masa de la forma

$$[\text{sitios totales}] = [\text{sitios llenos}] + [\text{sitios vacíos}]. \quad (2.7)$$

En términos de concentraciones, cada término en la ecuación anterior es C_T , C_S y $C_V = C_T - C_S$ para los sitios totales, lleno y vacíos, respectivamente. Por otro lado, si cada tipo de sitio está sujeto a una reacción química en equilibrio de la forma:



se tiene entonces que, en términos de concentraciones, la velocidad de reacción es:

$$R_{ads} = k_A (C_V C_A - K^{-1} C_S), \quad (2.9)$$

donde $K_A = k_A/k_{-A}$ es la constante de equilibrio de la reacción y C_S y C_A representan la concentración superficial y volumétrica, respectivamente [2.11]. Dado esto, es fácil deducir que la isoterma de este proceso es:

$$C_S = \frac{C_T C_A}{K^{-1} + C_A}. \quad (2.10)$$

Esta ecuación indica que la cantidad de partículas adsorbidas aumenta gradualmente hasta llegar a un valor de saturación C_T que se alcanza cuando la concentración de alimentación C_A es muy alta [2.11]. En otras palabras, en el modelo de Langmuir, cuando la concentración de alimentación es muy alta, en todos los sitios posibles se absorben partículas, ver Fig. 2.4.a.

La adsorción se lleva a cabo normalmente un reactor cilíndrico con partículas adsorbentes [2.7]. Una solución fluida es forzada dentro de un extremo del reactor mientras el soluto se adsorbe dentro, y un eluyente con muy poco soluto fluye hacia fuera del otro extremo de la cama. Si adsorción fuera completamente eficiente, la concentración del efluente sería cero durante un largo tiempo. Entonces, en algún tiempo (llamado tiempo de penetración), la concentración de pronto saltaría al valor en la alimentación. En este punto, el reactor estaría completamente saturado y el adsorbente estaría en equilibrio con la solución que tiene la concentración de la alimentación. En este límite ideal, completamente eficiente, la **curva de ruptura** se comportaría como la función escalón. No obstante, las curvas de avance reales no son completamente eficientes [2.16]. La concentración del efluente igual a cero aún se mantiene por un tiempo, luego se vuelve significativa en algún tiempo para finalmente llegar a la concentración de la alimentación en algún momento llamado tiempo de agotamiento del reactor. Esto produce que las curvas de rompimiento no sean funciones escalonadas en los reactores reales, ver Fig. 2.4.b.

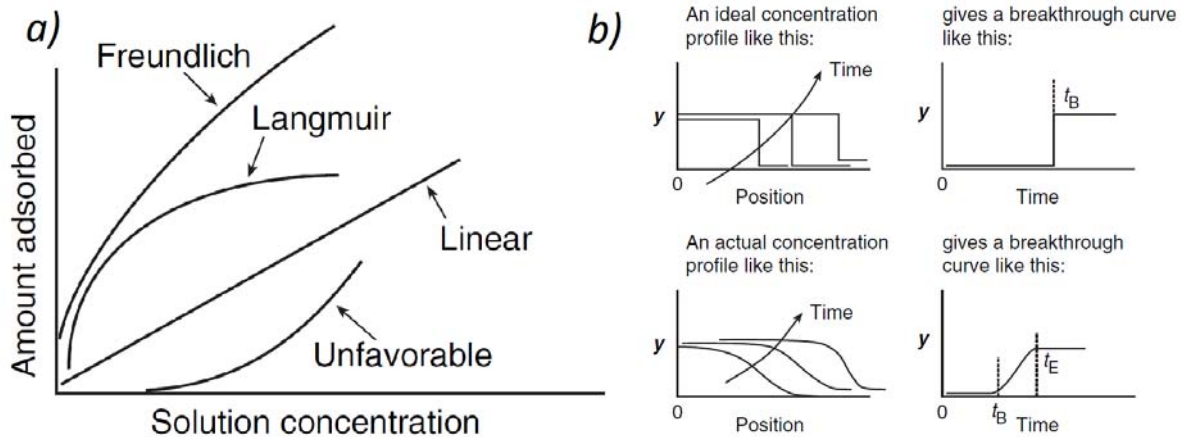


Figura 2.4: a) Gráfica de varias isothermas. b) Curvas de rompimiento (a la derecha) explicadas a través del perfil de concentración (a la izquierda). Imagen adaptada de Ref. [2.11].

2.5. Generalidades sobre la catálisis

Un **catalizador** es una sustancia que afecta a la velocidad de una reacción sin que ella misma experimente cambios en el proceso total [2.16]. Un catalizador generalmente cambia

una velocidad de reacción llevando a la reacción por medio de un mecanismo molecular diferente. Debido a que un catalizador hace que sea posible obtener un producto final mediante una vía diferente (por ejemplo, una barrera de energía más baja), entonces la catálisis puede afectar tanto el rendimiento y la selectividad. Normalmente, cuando hablamos de un catalizador, nos referimos a uno que acelera una reacción, aunque estrictamente hablando, un catalizador puede acelerar o retardar la formación de algunas especie de productos particulares. Un catalizador no afecta el equilibrio de la reacción [2.16].

La **catálisis homogénea** se refiere a procesos en los que un catalizador está en solución con al menos uno de los reactivos. Un proceso de **catálisis heterogénea** implica más de una fase; por lo general el catalizador es un sólido y los reactivos y productos están en forma líquida o gaseosa. La reacción catalítica heterogénea se produce ya sea en la interfase líquido-sólido o muy cerca de ella [2.16]. Por ello, en una reacción catalítica una gran área interfacial puede ser útil o incluso esencial en la consecución de una velocidad de reacción que produzca cambios significativos. En muchos catalizadores, esta área es proporcionada por una estructura porosa; el sólido contiene muchos poros finos, y la superficie de estos poros proporciona el área necesaria para una alta velocidad de reacción [2.16].

Para que una reacción catalítica se produzca, al menos uno y con frecuencia todos los reactivos deben llegar a unirse a la superficie. Esto se logra a través de la adsorción. La adsorción física es similar a la condensación. El proceso es exotérmico y el calor de adsorción es relativamente pequeño. Las fuerzas de atracción entre las moléculas del gas y la superficie sólida son débiles. Estas fuerzas de van der Waals se componen de interacción entre dipolos permanentes, entre un dipolo permanente y dipolo inducido, y/o entre los átomos neutros y moléculas. La cantidad de gas adsorbido físicamente disminuye rápidamente al aumentar la temperatura, y por encima de su temperatura crítica sólo cantidades muy pequeñas de una sustancia son físicamente adsorbidas. Por otro lado, el tipo de adsorción que afecta a la velocidad de una reacción química es la quimisorción. Aquí, los átomos o moléculas son adsorbidas en la superficie por fuerzas de valencia del mismo tipo a las que se producen entre átomos unidos en moléculas. Como resultado, la estructura electrónica de la molécula quimisorbida se perturba de manera significativa, haciendo que sea extremadamente reactiva. Al igual que la adsorción física, la quimisorción es un proceso exotérmico, pero los calores de adsorción son generalmente de la misma magnitud que el calor de una reacción química. Si una reacción catalítica implica quimisorción, debe llevarse a cabo dentro del intervalo de temperatura donde la quimisorción de los reactivos es apreciable [2.16].

En una gran contribución desde el punto de interés a la teoría catalítica, Taylor sugirió que la reacción no es catalizada por toda la superficie sólida sino sólo en ciertos **sitios activos** [2.40]. Se visualiza a estos sitios como átomos insaturados en los sólidos que resultan de

irregularidades de la superficie, dislocaciones, bordes de los cristales, y las grietas a lo largo de los bordes de grano. Los sitios activos también pueden ser considerados como lugares donde hay intermedios altamente reactivos. Sin embargo, para nuestros propósitos vamos a definir un sitio activo como un punto en la superficie de un catalizador que puede formar enlaces químicos con un átomo o molécula adsorbida [2.16].

2.6. Pasos en la catálisis heterogénea en un reactor

Los procesos de reacción catalítica usualmente ocurren en reactores repletos de partículas catalíticas. Estas partículas porosas llevan a cabo la reacción en su interior, ver Fig. 2.5. Por tanto, el proceso general por el cual ocurre una reacción catalítica heterogénea como la reacción de **isomerización** ($A \rightarrow B$), por poner un ejemplo, se puede desglosar en la secuencia de pasos individuales como se describe a continuación [2.11]:

1. Transferencia de masa del reactante A desde el volumen del fluido a la partícula.
2. Difusión del reactante desde la boca del poro hacia el interior.
3. Adsorción de A en la superficie catalítica.
4. Reacción de isomerización en la superficie del catalizador.
5. Desorción del producto B de la superficie.
6. Difusión del producto B hasta la boca del poro en la partícula.
7. Transferencia de masa de los productos desde la partícula hasta el fluido.

La tasa general de reacción es igual a la velocidad de la etapa más lenta en el mecanismo. Cuando los pasos de difusión (1, 2, 6, y 7) son muy rápidos comparados con las etapas de reacción (3, 4, y 5), las concentraciones en las zonas cercanas a los sitios activos son indistinguibles de las del líquido en el bulk [2.11]. En esta situación, los pasos de transporte de difusión no afectan la tasa global de la reacción. En otras situaciones, si las etapas de reacción son muy rápidas comparadas con los pasos de difusión, es el transporte de masa el que afecta a la velocidad de reacción. En catalizadores porosos, por otra parte, la difusión dentro de los poros del catalizador puede limitar la velocidad de reacción. En estas circunstancias, la tasa global no se verá afectada por las condiciones de flujo externo a pesar de que la difusión afecta a la velocidad de reacción global.

Cuando las reacciones heterogéneas se llevan a cabo en estado de equilibrio, las tasas de cada una de las tres etapas de reacción en serie (de adsorción, reacción en la superficie, y

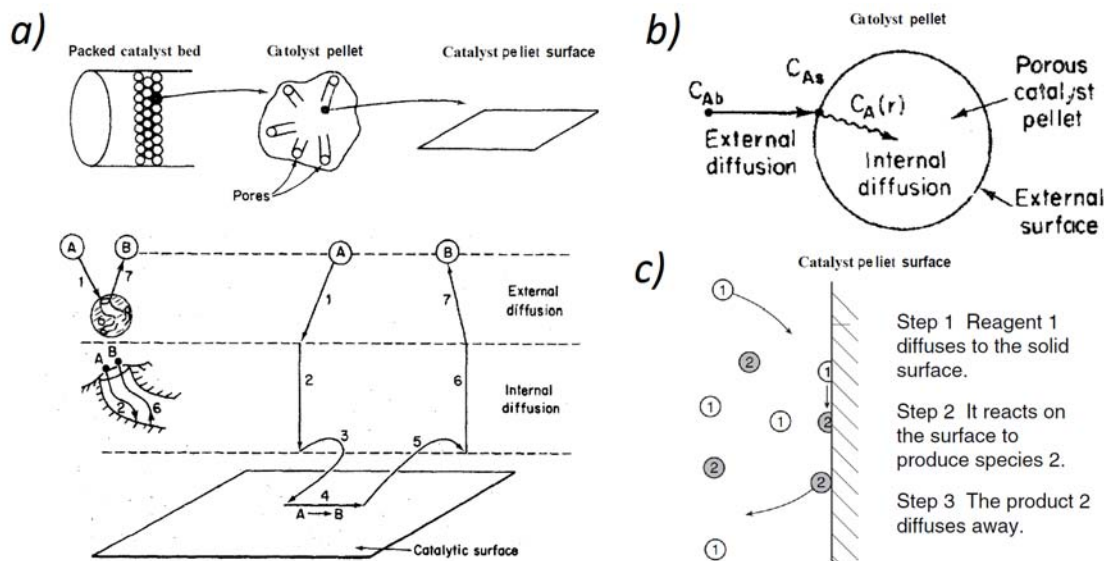
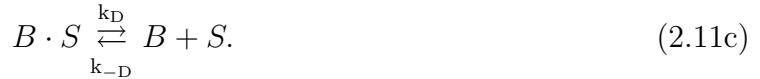


Figura 2.5: a) Pasos en una reacción catalítica. b) Detalle de la partícula catalítica y su relación con los procesos descritos en (a). c) Detalle de las reacciones de adsorción, catalisis y desorción en la superficie del poro detallado en las Eqs. (2.11). Adaptado de Ref. [2.11].

desorción) son iguales entre sí. Sin embargo, por lo general, un paso concreto en la serie es el paso más lento y por tanto controla la velocidad del proceso general. Es decir, si pudiéramos hacer que este paso en particular vaya más rápido, toda la reacción se procedería a un ritmo más acelerado. A este paso se le conoce como el **paso limitante** [2.7, 2.16, 2.11].

El enfoque teórico generalmente más usado en la determinación de las isothermas en los mecanismos catalíticos heterogéneos se denomina enfoque Langmuir-Hinshelwood, ya que se deriva de las ideas propuestas por Hinshelwood [2.19] basado en los principios de Langmuir [2.28] para la adsorción. El enfoque de Langmuir-Hinshelwood fue popularizado por Hougen y Watson [2.21] y ocasionalmente incluye también sus nombres en el **método LHHW** [2.7, 2.16, 2.11]. Se basa primero en asumir una secuencia de pasos en la reacción. Luego se elige entre los distintos pasos el más lento. A continuación, las ecuaciones de velocidad se escriben para los otros pasos, en el supuesto de que todas las reacciones son reversibles. Por último, los pasos que no son limitantes de la velocidad se utilizan para eliminar todos los términos que dependan de los sitios vacíos en la superficie. La suposición más cuestionable en el uso de esta técnica para obtener una ley de velocidad es la hipótesis de que la actividad de la superficie hacia la adsorción, desorción, o la reacción en la superficie es independiente de la cobertura; es decir, en otras palabras, que la superficie es esencialmente uniforme en cuanto a las diversas etapas de la reacción [2.7].

Para ilustrar el método LHHW consideraremos como ejemplo un proceso catalítico heterogéneo simplificado donde hay una reacción de isomerización. Entonces los pasos de adsorción, reacción superficial y desorción serían:



Ahora, de acuerdo a la hipótesis de Langmuir, consideramos que los sitios sobre la superficie están sujetos a un balance de masa. Es decir, el sitio activo tiene una partícula de A o una de B o está vacío. En término de concentraciones superficiales esto es:

$$C_T = C_{AS} + C_{BS} + C_V. \quad (2.12)$$

Con fines ilustrativos, consideraremos que la primera reacción (la de adsorción) es el paso más lento. Entonces las otras dos estarían en equilibrio y, por lo tanto, se puede deducir que:

$$K_S C_{AS} = C_{BS} C_P, \quad K_D C_{BS} = C_B C_V, \quad (2.13)$$

donde K_S y K_D son las constantes de equilibrio de las reacciones de reacción superficial y desorción en Eqs. (2.11). Sustituyendo las tres últimas ecuaciones en la velocidad de reacción en la adsorción de Lanmuir (el paso limitante):

$$R_{ads} = k_A C_A C_V - k_{-A} C_{AS}, \quad (2.14)$$

el resultado para la velocidad neta de reacción es

$$R_{ads} = k_A C_V \left(C_A - \frac{K_A}{K_S K_D} C_B C_P \right). \quad (2.15)$$

Esta expresión aproxima el mecanismo general propuesto en las tres ecuaciones Eqs. (2.11) mediante una simple ecuación que tiene una sola velocidad efectiva de reacción [2.16]. Para encontrar la isoterma, nos fijamos en el balance de masa de la Ec. (2.14) y sustituyendo las expresiones para las cantidades superficiales en Eq. (2.13), se obtiene:

$$C_V = \frac{C_T}{1 + \frac{C_B C_P}{K_S K_D} + \frac{C_B}{K_D}}. \quad (2.16)$$

Esta ecuación mide el número de sitios vacíos dentro del material catalítico en función únicamente de las sustancias en el efluente [2.11]. Cabe recalcar que estos cálculos se hicieron considerando a la adsorción el paso lento. No obstante, el mismo procedimiento se puede llevar a cabo suponiendo que la catálisis o la desorción son los pasos limitantes.

2.7. Coeficiente de transferencia de masa

La difusión puede alterar significativamente la velocidad a la que ocurren las reacciones dentro de un medio poroso [2.11]. De igual modo, una reacción puede afectar el ritmo con que fluye masa de un lugar a otro. Esto se debe a que la reacción química reduce la concentración del reactante y así, aumenta el gradiente de concentración y por lo tanto el flujo [2.11]. En esta sección se calcula este incremento en la transferencia de masa debido a una reacción química. Esto se hace para una reacción sencilla de primer orden irreversible.

Primero estudiaremos lo que sucede en una membrana porosa en ausencia de reacción química o de adsorción. Supongamos una membrana de ancho L . En este caso, la ecuación de balance de masa para la concentración de la sustancia filtrada es simplemente:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2}, \quad (2.17)$$

donde las condiciones de frontera corresponden a las de una diferencia de concentración. Si el material está entrando por el lado izquierdo y saliendo por el derecho se tiene:

$$C(0) = C_0, \quad C(L) = 0. \quad (2.18)$$

La solución estacionaria es simplemente $C(x) = C_0(1 - x/L)$. En este caso, el flujo dictado por Eq. (2.1) es

$$J = \frac{D}{L} \Delta C, \quad (2.19)$$

donde $\Delta C = C_0 - 0$ es la diferencia de concentración entre ambos lados de la membrana.

En el estudio de reactores suele definirse el coeficiente de **transferencia de masa** k como la constante de proporcionalidad entre el flujo de entrada al reactor y la diferencia de concentración en la entrada y salida [2.11]. En términos generales

$$J = k \Delta C. \quad (2.20)$$

En el caso de la membrana, comparando las dos últimas ecuaciones resulta claro que la transferencia de masa en ausencia de reacción química es

$$k_0 = \frac{D}{L}. \quad (2.21)$$

donde el subíndice 0 denota que es válido en ausencia de reacciones químicas. Como era de esperarse, la transferencia de masa aumenta con el coeficiente de difusión y disminuye con el largo del reactor.

Ahora estudiaremos cómo una reacción afecta este coeficiente. Para ello estudiaremos la reacción lineal $R = -\kappa C$. En cuyo caso, la ecuación de balance de masa es simplemente

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} - \kappa C. \quad (2.22)$$

La solución de equilibrio sujeto a las mismas condiciones de frontera de Eqs. (2.18) es

$$C(x) = C_0 \frac{\sinh \left[\phi \left(1 - \frac{x}{L} \right) \right]}{\sinh \phi}. \quad (2.23)$$

En esta solución aparece por primera vez el llamado **Módulo de Thiele** que es crucial en el entendimiento de problemas que involucran difusión y reacción química. Se define a través de

$$\phi^2 = \frac{\kappa L^2}{D}. \quad (2.24)$$

Representa el cuadrado del cociente entre el tiempo característico de difusión y el tiempo característico de reacción [2.11]:

$$\frac{\kappa L^2}{D} = \frac{L^2/D}{1/\kappa} = \frac{\text{tiempo de difusión}}{\text{tiempo de reacción}} \quad (2.25)$$

Calculando el flujo de la solución en Eq. (2.23) con Eq. (2.1) y comparando con la definición en Eq. (2.20), tenemos que el coeficiente de transferencia de masa cuando hay una reacción química lineal es

$$\frac{k}{k_0} = \phi \coth \phi. \quad (2.26)$$

donde hemos normalizado el coeficiente de transferencia de masa usando k_0 en Eq. (2.21). La gráfica de k/k_0 en función del módulo de Thiele se muestra en Fig 2.6.a. Como puede verse la transferencia de masa aumenta conforme aumentamos la magnitud de la reacción química [2.11].

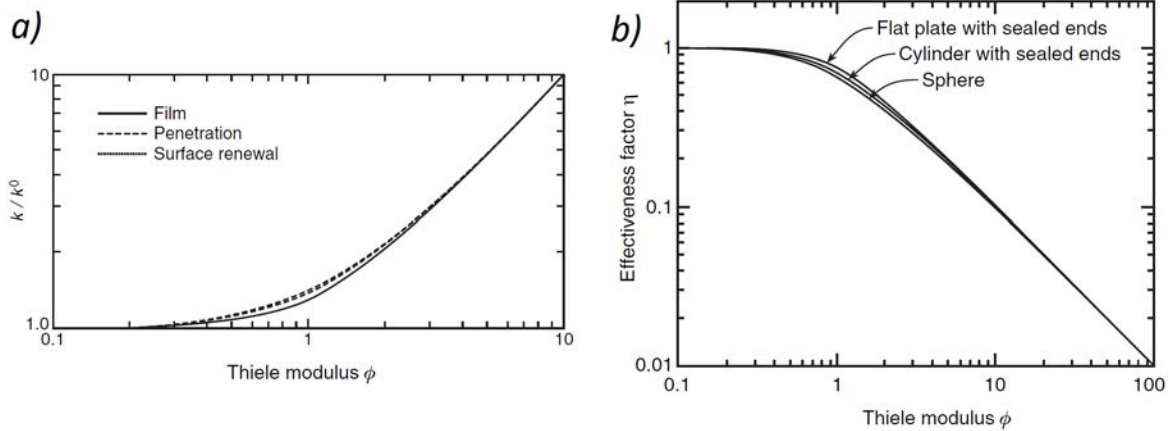


Figura 2.6: a) Comportamiento del coeficiente de transferencia de masa definido en Eq. 2.20 para varios modelos. La Eq. (2.26) corresponde a la línea sólida (Módulo de Capa). b) Comportamiento del factor de efectividad definido en Eq. (2.29) para varias geometrías. La expresión encontrada en Eq. (2.29) corresponde a la esfera. Imágenes adaptadas de Ref. [2.11].

2.8. Factor de efectividad

Ahora consideraremos la interacción entre la difusión y la reacción química en una partícula esférica saturada. Para ello consideremos igualmente una reacción lineal $R = -\kappa C$. En este caso, se puede mostrar [2.7, 2.16] que el balance de masa en el interior de la partícula está descrito por la ecuación de conservación:

$$\frac{dC}{dt} = D \left(\frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} \right) - \kappa C. \quad (2.27)$$

Los dos primeros términos del lado derecho corresponden al Laplaciano en coordenadas esféricas. Las condiciones de frontera para la partícula es que en el exterior la concentración debe ser la superficial $C(r = R) = C_0$. En el centro de la partícula, en el estado estacionario, los flujos deben estar compensados y por lo tanto $\frac{dC}{dr}(r = 0) = 0$. Se puede probar que en este caso, la condición de frontera equivalente es que la solución debe ser finita en el centro. La solución para la última ecuación es:

$$C(x) = C_0 \frac{R \sinh \left[\phi \frac{r}{R} \right]}{r \sinh \phi}. \quad (2.28)$$

En este tipo de sistemas saturados conviene definir un parámetro que mida la importancia de las limitaciones de la partícula reactiva. Para estos fines se define el **factor de efectividad interna** η como el cociente entre la velocidad de reacción efectiva y la velocidad de reacción que resultaría si toda la superficie interior de la partícula porosa estuviera expuesta a las

condiciones externas [2.16].

Puesto que la partícula porosa está saturada, el número de partículas que reaccionan por unidad de tiempo debe ser igual (en el estado estacionario) a la cantidad de sustancia que fluye hacia el interior de la partícula reactiva [2.16]. Además, puesto que la concentración en el exterior es C_0 , el factor de efectividad puede calcularse de esta forma

$$\eta = \frac{\text{flujo en la superficie} \cdot \text{área de superficie}}{\text{reacción por volumen} \cdot \text{volumen}}. \quad (2.29)$$

En términos numéricos esto es

$$\eta = \frac{[-D \frac{dC}{dr}(r = R)] \cdot (4\pi R^2)}{(\kappa C_0) \cdot (\frac{4\pi R^3}{3})}. \quad (2.30)$$

Calculando el flujo de acuerdo a Eq. (2.1) y usando que el módulo de Thiele para una partícula esférica es

$$\phi^2 = \frac{\kappa R^2}{D}, \quad (2.31)$$

es posible obtener que el coeficiente de efectividad en una esfera es

$$\eta = \frac{3}{\phi^2} (\phi \coth \phi - 1). \quad (2.32)$$

Como era de esperarse, en una partícula saturada el coeficiente de efectividad interna disminuye al aumentar el módulo de Thiele, ver Fig. 2.6.b. Esto significa que al aumentar la reacción química la disponibilidad de material en el interior de la partícula se ve disminuida puesto que la sustancia adsorbida no alcanza zonas lejanas a la superficie. Por ello, para valores altos del módulo de Thiele, se habla de un proceso donde la difusión interna es la limitante. En cambio, para valores bajos del módulo de Thiele, la cantidad de partículas adsorbidas sólo depende de la magnitud de la reacción, pues la sustancia alcanza a llegar hasta las regiones más internas de la partícula catalítica [2.16]. En este caso se dice que el proceso está limitado por la reacción química, ver Fig. 2.6.b.

Bibliografía

- [2.1] ADLER, P. *Porous Media: Geometry and Transports*. Elsevier, 2013.
- [2.2] BALL, B. Modelling of soil pores as tubes using gas permeabilities, gas diffusivities and water release. *Journal of Soil Science* 32, 4 (1981), 465–481.
- [2.3] BEREZHKOVSII, A., PUSTOVOIT, M., AND BEZRUKOV, S. Diffusion in a tube of varying cross section: Numerical study of reduction to effective one-dimensional description. *The Journal of Chemical Physics* 126, 13 (2007), 134706.
- [2.4] BOSI, L., GHOSH, P. K., AND MARCHESONI, F. Analytical estimates of free brownian diffusion times in corrugated narrow channels. *The Journal of Chemical Physics* 137, 17 (2012), 174110.
- [2.5] BRADLEY, R. M. Diffusion in a two-dimensional channel with curved midline and varying width: reduction to an effective one-dimensional description. *Physical Review E* 80, 6 (2009), 061142.
- [2.6] BURGANOS, V., AND SOTIRCHOS, S. V. Diffusion in pore networks: effective medium theory and smooth field approximation. *AIChE journal* 33, 10 (1987), 1678–1689.
- [2.7] CARBERRY, J. J., AND VARMA, A. *Chemical Reaction and Reactor Engineering*. Dover, New York, 2001.
- [2.8] COUTELIERIS, F. A., AND DELGADO, J. M. *Transport Processes in Porous Media*, vol. 20. Springer-Verlag, Heidelberg, 2012.
- [2.9] CRANK, J. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford university press, 1979.
- [2.10] CURRIE, J. Gaseous diffusion in porous media. *British Journal of Applied Physics* 11, 8 (1960), 314.
- [2.11] CUSSLER, E. L. *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge University Press, Cambridge, 2009.

- [2.12] DORFMAN, K. D., AND YARIV, E. Assessing corrections to the Fick–Jacobs equation. *The Journal of Chemical Physics* 141, 4 (2014), 044118.
- [2.13] DULLIEN, F. A. *Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure*. Academic press, 2012.
- [2.14] EPSTEIN, N. On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media. *Chemical Engineering Science* 44, 3 (1989), 777–779.
- [2.15] FICK, A. Ueber diffusion. *Annalen der Physik* 170, 1 (1855), 59–86.
- [2.16] FOGLER, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice-Hall International, London, 1999.
- [2.17] FREIJER, J. I. Calibration of jointed tube model for the gas diffusion coefficient in soils. *Soil Science Society of America Journal* 58, 4 (1994), 1067–1076.
- [2.18] HAPPEL, J. Viscous flow in multiparticle systems: slow motion of fluids relative to beds of spherical particles. *AIChE Journal* 4, 2 (1958), 197–201.
- [2.19] HINSHELWOOD, C. N., ET AL. *Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems*. The Clarendon Press, 1926.
- [2.20] HOOGSCHAGEN, J. Diffusion in porous catalysts and adsorbents. *Industrial & Engineering Chemistry* 47, 5 (1955), 906–912.
- [2.21] HOUGEN, O. A., AND WATSON, K. M. Solid catalysts and reaction rates. *Industrial & Engineering Chemistry* 35, 5 (1943), 529–541.
- [2.22] JACOBS, M. H. *Diffusion Processes*. Springer, 1967.
- [2.23] KALINAY, P., AND PERCUS, J. Projection of two-dimensional diffusion in a narrow channel onto the longitudinal dimension. *The Journal of Chemical Physics* 122, 20 (2005), 204701.
- [2.24] KÄRGER, J., RUTHVEN, D. M., AND THEODOROU, D. N. *Diffusion in Nanoporous Materials*. John Wiley & Sons, New York, 2012.
- [2.25] KAWAGUTI, M. A hydrodynamical model for the sedimentation. *Journal of the Physical Society of Japan* 13, 2 (1958), 209–215.
- [2.26] KLAFTER, J., AND DRAKE, J. M. *Molecular Dynamics in Restricted Geometries*. Wiley-Interscience, 1989.

- [2.27] KUWABARA, S. The forces experienced by randomly distributed parallel circular cylinders or spheres in a viscous flow at small reynolds numbers. *Journal of the Physical Society of Japan* 14, 4 (1959), 527–532.
- [2.28] LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society* 40, 9 (1918), 1361–1403.
- [2.29] MANNING, J. R., AND BRUNER, L. Diffusion kinetics for atoms in crystals. *American Journal of Physics* 36, 10 (1968), 922–923.
- [2.30] MICHAELS, A. S. Diffusion in a pore of irregular cross section—a simplified treatment. *AIChE Journal* 5, 2 (1959), 270–271.
- [2.31] NEALE, G. H., AND NADER, W. K. Prediction of transport processes within porous media: creeping flow relative to a fixed swarm of spherical particles. *AIChE Journal* 20, 3 (1974), 530–538.
- [2.32] OGAWA, N. Diffusion in a curved tube. *Physics Letters A* 377, 38 (2013), 2465–2471.
- [2.33] PAYATAKES, A., AND NEIRA, M. A. Model of the constricted unit cell type for isotropic granular porous media. *AIChE Journal* 23, 6 (1977), 922–930.
- [2.34] PAYATAKES, A. C., TIEN, C., AND TURIAN, R. M. A new model for granular porous media: Part i. model formulation. *AIChE Journal* 19, 1 (1973), 58–67.
- [2.35] PETERSEN, E. E. Diffusion in a pore of varying cross section. *AIChE Journal* 4, 3 (1958), 343–345.
- [2.36] PINEDA, I., ALVAREZ-RAMIREZ, J., AND DAGDUG, L. Diffusion in two-dimensional conical varying width channels: Comparison of analytical and numerical results. *The Journal of Chemical Physics* 137, 17 (2012), 174103.
- [2.37] REGUERA, D., AND RUBI, J. Kinetic equations for diffusion in the presence of entropic barriers. *Physical Review E* 64, 6 (2001), 061106.
- [2.38] ROQUE-MALHERBE, R. M. *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*. CRC Press, Boca raton, FL, 2012.
- [2.39] SATTERFIELD, C. N. *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*. The MIT Press, 1970.
- [2.40] TAYLOR, H. S. A theory of the catalytic surface. *Proceedings of the Royal Society of London* 108, 745 (1925), 105–111.

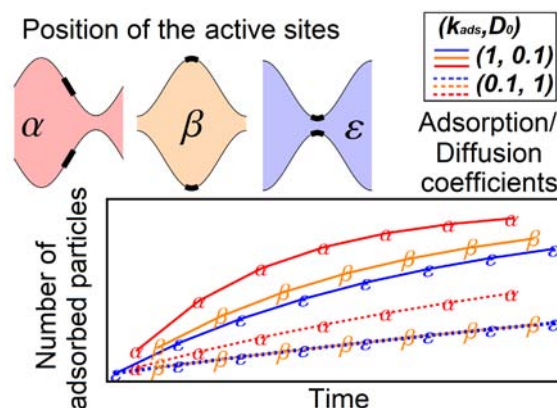
- [2.41] TIEN, C., TURIAN, R. M., AND PENDSE, H. Simulation of the dynamic behavior of deep bed filters. *AIChE Journal* 25, 3 (1979), 385–395.
- [2.42] VAN BRAKEL, J., AND HEERTJES, P. Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 17, 9 (1974), 1093–1103.
- [2.43] ZWANZIG, R. Diffusion past an entropy barrier. *The Journal of Physical Chemistry* 96, 10 (1992), 3926–3930.

Capítulo 3

Aproximación de Fick-Jacobs generalizada para describir la adsorción y desorción en poros irregulares

Resumen

Se presenta un estudio acerca de la aplicabilidad de una ecuación de Fick-Jacobs generalizada en el caso en que el transporte difusivo de masa de un fluido a lo largo de un poro incluye reacciones químicas en el volumen y en su superficie. El estudio contempla condiciones de no equilibrio en los extremos y hace hincapié en la comparación entre las predicciones procedentes de la descripción proyectada en el esquema de Fick-Jacobs y las predicciones correspondientes a la ecuación de balance de masa original en sistemas en dos dimensiones. Esto permite establecer un simple criterio cuantitativo acerca de la validez de la descripción proyectada. Para el proceso de adsorción-desorción, se demuestra que la longitud y la curvatura local del poro son las cantidades geométricas relevantes para su descripción, lo que permite dar predicciones muy precisas para la concentración de masa a lo largo de la poro. Algunos casos esquemáticos que implican la adsorción y reacciones químicas se utilizan para cuantificar con detalle algunos perfiles de concentración en estados estacionarios y transitorios y que involucran situaciones de equilibrio y de no equilibrio. Nuestro enfoque proporciona nuevos e importantes conocimientos sobre la estudio de la difusión y adsorción en geometrías confinadas.



3.1. Introducción

El transporte de masa en geometrías confinadas plantea en la actualidad interesantes cuestiones que deben ser abordadas con el fin de mejorar nuestra comprensión de muchos procesos que tienen lugar en la biología, la química, la nanotecnología y la biomedicina [3.24, 3.14, 3.1, 3.51, 3.26]. Ejemplos pertinentes de estos sistemas son el transporte de moléculas en los canales de las membranas biológicas [3.52, 3.38, 3.3, 3.8, 3.13, 3.30, 3.18], así como en los sistemas tecnológicos que van desde las zeolitas, los nanotubos de carbono y los canales en forma de serpentina en dispositivos de microfluidos, o poros artificialmente producidos en películas sólidas finas [3.34, 3.21, 3.48, 3.49, 3.33].

Puesto que el movimiento de moléculas a través de un poro está fuertemente limitado en todas las dimensiones excepto en la dirección de transporte, que denominaremos como la longitudinal, en términos generales, el transporte de masa dentro de este sistema puede ser considerado como un proceso cuasi-dimensional. Una descripción matemática de una sola dimensión de estos sistemas puede simplificar enormemente muchas cuestiones técnicas y de cálculo que permiten incorporar generalizaciones de otros procesos como las interacciones entre las partículas transportadas, la presencia de adsorción-desorción [3.42, 3.41] y reacciones químicas [3.4, 3.29]. Además, puede conducir a entender las propiedades de transporte efectivo en materiales donde las partículas están fuertemente confinadas [3.20, 3.5, 3.30, 3.16].

Consideraciones similares han llevado recientemente a formular descripciones de proyección en las que se obtiene una ecuación unidimensional efectiva para la densidad de probabilidad de encontrar una partícula a lo largo de la dirección del poro $p(x, t)$. Esto conduce a la ecuación de Fick-Jacobs modificada o ecuación de Zwanzig [3.52]

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_x \omega \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{p}{\omega} \right) \right]. \quad (3.1)$$

La integración de la ecuación original de Fokker-Planck a lo largo de la coordenadas transversales permite considerar la influencia que las paredes del poro tienen en el movimiento de las partículas a través de la incorporación de las condiciones de contorno. Esta dependencia se expresa a través del parámetro $\omega(x)$, que representa la anchura del poro, véase Fig. 3.1, y a través del coeficiente efectivo de difusión $D_x = D(x)$, que da cuenta de la reducción a una sola coordenada del desplazamiento cuadrático medio del coeficiente de difusión molecular original D_0 [3.38, 3.20, 3.5, 3.30].

En este procedimiento de proyección, se asumen de forma explícita y tácita una serie de hipótesis. La suposición principal que permite la obtención de una forma cerrada para la ecuación proyectada es que la difusión es lo suficientemente lenta, de tal manera que el tiempo característico de relajación para el transporte a lo largo del poro es mucho mayor

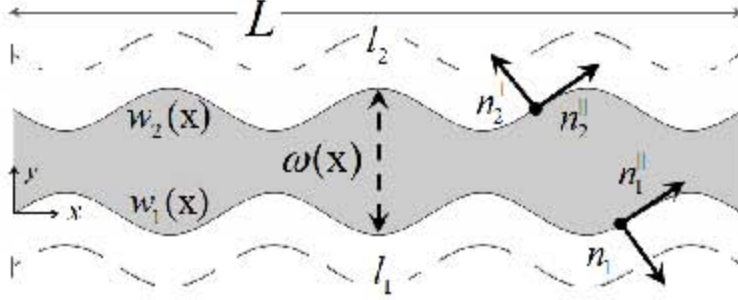


Figura 3.1: Geometría de un poro de longitud L . El ancho del poro $\omega(x)$ está definido a través de las funciones $w_1(x)$ y $w_2(x)$, que representan las paredes del poro en Ec. (3.4). Los vectores unitarios paralelos y perpendiculares a la superficie son representados por \hat{n}^{\parallel} y \hat{n}^{\perp} , respectivamente. Las longitudes de arco de cada pared son l_1 y l_2 . La geometría representada en esta figura fue obtenida usando los valores de $(L, \tau, \kappa) = (5, 0, 0.2)$ (todos en cm) en Ec. (3.29). El ancho de la entrada del poro es $d = 1$ cm. Este parámetro al igual que el coeficiente de difusión molecular $D_0 = d^2/1s$ fueron fijados en todo este capítulo de tal manera que todas las escalas espacio temporales subsecuentes se basen en éstas.

que el tiempo de relajación en la dirección transversal. Una segunda hipótesis crucial es que las paredes de los poros son impermeables a la difusión. Con estas hipótesis, se obtiene la denominada ecuación de Fick-Jacobs para la densidad de probabilidad $p(x, t)$ o ecuación de Zwanzig [3.52].

La ecuación de Fick-Jacobs modificada (3.1) ha sido estudiada para diversos casos particulares de geometría en los poros dando resultados satisfactorios cuando se comparan con las simulaciones de movimiento Browniano y los coeficientes de difusión efectivos [3.3, 3.30, 3.12, 3.7, 3.13]. La ventaja de utilizar una ecuación reducida no es sólo el hecho de que es más fácil de resolver que la ecuación de difusión bidimensional (o ecuación de Fokker-Planck-Smoluchowski), sino más bien que proporciona información sobre los elementos geométricos relevantes para el transporte en estas estructuras tubulares. Un ejemplo importante importante de esto es la obtención de los coeficientes de difusión efectivos en relación con la forma específica del poro [3.52, 3.38, 3.20, 3.5, 3.12]. Otro tema interesante en el que se ha aplicado el sistema de Fick-Jacobs es cuando la difusión se lleva a cabo en presencia de reacciones químicas en el interior del poro [3.29, 3.4]. Estos modelos recientes tratan de reproducir algunos resultados de simulación y experimentales obtenidos para los sistemas de reacción-difusión en medios confinados, que son reportados en la literatura [3.2, 3.19, 3.23, 3.36].

En vista de las consideraciones anteriores, en este capítulo se deriva una generalización de la ecuación de transporte de una sola dimensión proyectada del tipo Fick-Jacobs que se puede utilizar para describir el caso en el que pueden tener lugar tanto reacciones químicas isotérmicas [3.29, 3.4] así como los procesos de adsorción-desorción en las paredes de los

poros [3.42, 3.41]. En resumen, vamos a seguir una metodología de proyección similar a la utilizada normalmente para obtener la ecuación de Fick-Jacobs. Sin embargo, nosotros haremos un promedio de la ecuación de balance de masa que incluye también la cinética de reacciones químicas más generales. Por ello, la descripción que nosotros realizaremos está más apropiadamente descrita en términos de la concentración de partículas más que en términos de la densidad de probabilidad. La ventaja de este enfoque es que es aplicable a cualquier fluido concentrado que obedece a una **ecuación de difusión** de la forma

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot [D_x \nabla C(x, y, t)], \quad (3.2)$$

donde C representa la concentración de partículas en mol/cm².

En las siguientes secciones, vamos a demostrar que la ecuación de Fick-Jacobs generalizada tiene la forma [3.42, 3.41]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_x \omega \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{c}{\omega} \right) \right] + j(x, t), \quad (3.3)$$

donde ahora $c(x, t)$ es una concentración lineal de partículas (en mol/cm), y $j(x, t)$ es un flujo generalizado que depende de todos los posibles flujos de partículas dentro del poro (aparte de la difusivo), incluyendo reacciones químicas. Los dos principales contribuciones de este trabajo son el demostrar que el flujo químico $j(x, t)$ no es uniforme a lo largo del poro (como es asumido en Refs. [3.42, 3.41], sino que se relaciona con la curvatura de las paredes, así como mostrar la importancia de este hecho en la descripción de los procesos de adsorción-desorción.

Por último, en este capítulo hemos comparado la solución de la ecuación de Fick-Jacobs generalizada obtenida con las soluciones numéricas directas de la ecuación de balance de masa original en dos dimensiones para varias condiciones de no equilibrio. Esto nos permitirá mostrar la importancia de la curvatura de los poros en la determinación de las regiones donde el material es adsorbido o desorbido más rápidamente.

Este capítulo está organizado de la siguiente manera. En la sección 3.2, se resumen los aspectos generales de la ecuación de balance de masa en un poro, incluyendo las diferentes condiciones de contorno del problema. En la sección 3.3 se deduce una ecuación de Fick-Jacobs generalizada que nos permite cuantificar la distribución de la masa de un fluido donde pueden tener lugar la difusión, la adsorción-desorción y las reacciones químicas. En la sección 3.4, obtenemos las soluciones numéricas de la ecuación de Fick-Jacobs generalizada y las comparamos con la solución directa de la ecuación de balance de masa en dos dimensiones. Esto nos permite establecer los límites de aplicabilidad del esquema de aproximación en términos de cantidades tales como la relación longitud-anchura del poro, tortuosidad y constricción de los poros. La Sección 3.5 se dedica a ejemplificar el uso de la ecuación de Fick-Jacobs ge-

neralizada en situaciones que implican principalmente la adsorción y las reacciones químicas en condiciones de no-equilibrio. El objetivo principal de esta sección es demostrar la importancia de la curvatura de los poros en la descripción de los procesos de adsorción-desorción, y su relación con la localización de los sitios activos a lo largo del poro. En la sección 3.6 discutimos nuestros resultados, así como el alcance general y las ventajas de nuestro modelo. Finalmente se esbozan algunas posibles extensiones para el trabajo futuro.

3.2. Balance de masa en poros

Consideremos un gas, cuyas moléculas se difunden en el interior de un poro cuyas características geométricas se muestran en la Fig. 3.1. El interior del poro, en gris, está delimitado por los límites $w_1(x)$ y $w_2(x)$, funciones continuas y diferenciables de la coordenada longitudinal x de tal manera que el ancho del poro ancho $\omega(x)$ está dada por

$$\omega(x) = w_2(x) - w_1(x). \quad (3.4)$$

Si las moléculas se pueden adsorber y desorber en las paredes de los poros, entonces el flujo total de moléculas en el poro, $\mathbf{J}(x, y, t)$ con dimensiones de mol/cm · s, es dado como la suma de las contribuciones

$$\mathbf{J}(x, y, t) = \mathbf{J}^{diff} + \mathbf{J}^{surf}, \quad (3.5)$$

donde \mathbf{J}^{diff} es el flujo difusivo y \mathbf{J}^{surf} es el flujo superficial de materia debido a las interacciones químicas con las paredes del poro.

El flujo por difusión está dado por la **ley de Fick**

$$\mathbf{J}^{diff}(x, y, t) = -D\nabla C(x, y, t), \quad (3.6)$$

donde $C(x, y, t)$, en mol/cm², representa la concentración de fluido en el interior del poro, y D es el llamado coeficiente de difusión de Fick [3.21]. Por otra parte, vamos a suponer para las condiciones de contorno que el flujo difusivo es paralelo a las paredes [3.52, 3.20, 3.5]

$$\mathbf{J}^{diff}(x, w_i, t) = A_i(x, y)\hat{\mathbf{n}}_i^{\parallel}, \quad (3.7)$$

donde $\hat{\mathbf{n}}_i^{\parallel}(x, w_i)$ es el vector unitario paralelo a la superficie w_i , ver Fig. 3.1, y $A_i(x, y)$ es una función desconocida (en mol/cm · s) para cada una de las dos superficies, numeradas de aquí en adelante con los índices $i = 1, 2$.

El transporte de moléculas a través de las paredes de los poros, $\mathbf{J}^{surf}(x, y, t)$, es producido

por los procesos de adsorción-desorción y, por lo tanto, se desvanece en cada punto interior del dominio, esto es,

$$\mathbf{J}^{surf}(x, y, t) = 0 \quad w_1(x) < y < w_2(x), \quad (3.8)$$

mientras que, cuando se evaluó en los límites, este flujo toma la forma

$$\mathbf{J}^{surf}(x, w_i, t) = r_i(x, t)\hat{\mathbf{n}}_i^\perp(x, w_i), \quad i = 1, 2, \quad (3.9)$$

donde r_i , en mol/cm·s, es la **velocidad de reacción en la superficie** y $\hat{\mathbf{n}}_i^\perp(x, w_i)$ es el vector unitario normal a cada superficie del poro, véase la Fig. 3.1. En este contexto, nos referimos como flujo superficial a aquél que va de la superficie al volumen del fluido o viceversa, dependiendo de si se trata de un proceso de adsorción o desorción. No debe ser confundido con el flujo por difusión superficial que no estamos considerando en este modelo y, a diferencia del flujo de adsorción, es paralelo a la superficie. Hemos asumido aquí que el flujo superficial \mathbf{J}^{surf} es perpendicular a la pared del poro. Observe que el subíndice $i = 1, 2$ indica que cada superficie puede tener diferentes velocidades de producción química. Esto significa que estamos incluyendo los casos en los que los procesos de adsorción-desorción no se producen necesariamente a la misma velocidad o en los mismos sitios en las dos paredes. Vamos a ilustrar esto en la Sección 3.5.

La **ecuación de balance de masa** general dentro del poro se puede expresar como

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = G(x, y, t). \quad (3.10)$$

donde la producción o consunción de sustancias químicas dentro del volumen del poro se da por $G(x, y, t)$, y representa la **reacción volumétrica** dentro del poro; tiene dimensiones de mol/s·cm².

La novedad de este sistema es la separación explícita del flujo químico en la superficie de las paredes, \mathbf{J}^{surf} , de la producción de sustancias químicas dentro del poro determinado por G y que se presenta en el volumen del fluido. Se verá más adelante que este enfoque permite distinguir entre diferentes dependencias funcionales para ambos términos.

Sustituyendo la Ec. (3.6) en el flujo total definido por Ec. (3.5), y luego el resultado en Ec.(3.10), uno obtiene la ecuación general de balance de masa

$$\frac{\partial}{\partial t}C(x, y, t) = \nabla \cdot [D_x \nabla C] - \nabla \cdot \mathbf{J}^{surf} + G. \quad (3.11)$$

Esta ecuación diferencial se debe complementar con las condiciones de contorno adecuadas. En las paredes del poro, el flujo de difusión \mathbf{J}^{diff} debe satisfacer la Ec. (3.7), mientras

que el flujo superficial \mathbf{J}^{surf} , las condiciones de contorno de la ecuación (3.9).

Por otro lado, las condiciones de contorno en los extremos de poro dependen de las condiciones particulares a las que está sometido el material poroso. En la sección 3.4, vamos a ejemplificar tres casos importantes, a saber: a) el poro está cerrado en ambos extremos:

$$\frac{\partial}{\partial x}C(0, y, t) = \frac{\partial}{\partial x}C(L, y, t) = 0, \quad (3.12)$$

b) el material poroso se sumerge en un fluido que entra desde ambos extremos hasta el poro se llena,

$$C(0, y, t) = C_0 = C(L, y, t), \quad (3.13)$$

y c) el material poroso actúa como una membrana que separa dos regiones con diferentes concentraciones:

$$C(0, y, t) = C_0, \quad C(L, y, t) = C_L. \quad (3.14)$$

En todos los casos $x = 0$ y $x = L$ determinan los extremos del poro, ver Fig. 3.1.

3.3. Proyección de la ecuación de balance de masa: ecuación generalizada de Fick-Jacobs y aspectos geométricos

La proyección de la ecuación de balance de masa se puede hacer usando la hipótesis de que el transporte a lo largo de la dirección longitudinal (de coordenadas x) toma un tiempo mayor que el tiempo característico de transporte a lo largo de la dirección transversal. Dependiendo de la geometría de poro específico (constricción, tortuosidad, periodicidad), la validez del esquema de proyección de Fick-Jacobs se ha cuantificado previamente mediante el uso de parámetros de convergencia de distintas series de potencias. Estos parámetros se expresan en términos del cociente de dos cantidades geométricas. Algunos ejemplos de ellos son: la relación entre los componentes longitudinales y transversales del coeficiente de difusión [3.20]; la relación entre el promedio de la anchura y el período [3.25, 3.50], la relación entre el grado de ondulación y el período en un poro sinusoidal [3.30] o, el cociente cuadrático entre distancias características longitudinal/ transversal [3.5]. Puesto que nuestro propósito en este trabajo no se centra en esta convergencia, nosotros utilizamos una versión más restrictiva del cuarto criterio ya mencionado, a saber: $w(x)/L \ll 1$, ver 3.1. Como veremos en la sección dedicada a las simulaciones numéricas, este criterio es suficiente para validar nuestro estudio

en los poros y las condiciones iniciales y externas que hemos estudiado en este trabajo.

Siguiendo el procedimiento habitual, integramos Eq. (3.10) con respecto a la coordenada y de $w_1(x)$ a $w_2(x)$. El resultado es

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D_x \left[\frac{\partial c}{\partial x} - C(w_2)w'_2 + C(w_1)w'_1 \right] \right\} + j_s(x, t) + g(x, t), \quad (3.15)$$

donde hemos utilizado la notación $w'_i = dw_i/dx$. El primer término en el lado derecho de esta ecuación exacta es la contribución de difusión en la que la **concentración reducida** c , que tiene unidades de mol/cm, ha sido definida por

$$c(x, t) = \int_{w_1(x)}^{w_2(x)} C(x, y, t) dy. \quad (3.16)$$

El tercer y cuarto términos de la Ec. (3.15) son las contribuciones procedentes de los términos de frontera después de usar la regla de integración Leibniz. La **producción química reducida** $g(x, t)$ viene dada

$$g(x, t) = \int_{w_1(x)}^{w_2(x)} G(x, y, t) dy, \quad (3.17)$$

y por último, el **flujo de superficie reducido** $j_s(x, t)$, en mol/s·cm, toma la forma

$$j_s = [J_y(w_2) - J_x(w_2)w'_2] - [J_y(w_1) - J_x(w_1)w'_1], \quad (3.18)$$

donde los subíndices x, y representan la dos coordenadas del vector de flujo definido en Ec. (3.5). Se debe observar que la Ec. (3.15) contiene la concentración original C , así como la concentración reducida c . Por lo general, con el fin de poner la Ec. (3.15) en términos sólo de concentraciones reducidas, un par de consideraciones tienen que ser señaladas. Explicamos esto a continuación.

3.3.1. Hipótesis de rápida relajación transversal

La primera hipótesis se basa en considerar que el poro es lo suficientemente largo. En este caso, los cambios en la concentración tardan más tiempo a lo largo de la coordenada longitudinal que en la transversal y, por lo tanto, se puede suponer $C(x, y, t) \approx C(x, t)$, ver Refs. [3.52, 3.38]. De aquí, por Eq. (3.16), se tiene

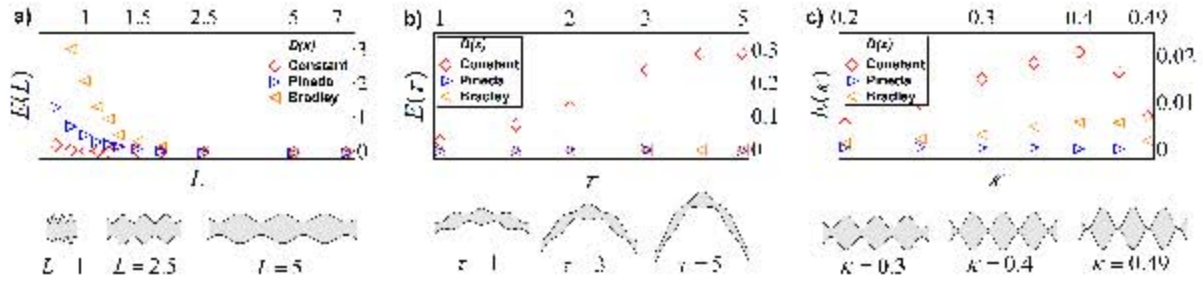


Figura 3.2: Error medido en varios poros de acuerdo a Ec. (3.28). Las gráficas corresponden a la variación de L , su tortuosidad τ o su constricción κ , respectivamente. En cada figura, tres distintos coeficientes de difusión efectivos D_x son usados en (3.1): coeficiente constante (\diamond), coeficiente de Dagdug-Pineda [3.12] (\triangleright) y coeficiente de Bradley [3.5] (\triangleleft). En esta figura, $N = 100$ y (L, τ, κ) son los mismos que en la Fig. 3.1, excepto el parámetro particular que es tomado como variable en cada caso. El valor de t_r es la quinta parte del tiempo estacionario t_s , y es diferente para cada punto en las gráficas.

$$c(x, t) = C(x, t)\omega(x). \quad (3.19)$$

Usando esta aproximación, el primer término de la Ec. (3.15) se puede simplificar para obtener una expresión similar a la de Eq. (3.3), esto es,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_x \omega \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{c}{\omega} \right) \right] + j_s(x, t) + g(x, t). \quad (3.20)$$

En el límite de fluido diluido, con ausencia de cualquier interacción química, la Ec. (3.20) se reduce a la ecuación de Fick-Jacobs, Ec. (3.1) [3.52, 3.38]. Ahora, si hay algún tipo de proceso químico, recuperamos la expresión (3.3), donde j representa indistintamente tanto j_s y/o g [3.42, 3.41]. Esta ecuación generalizada Fick-Jacobs, así como la ecuación de difusión, Ec. (3.2) son válidas únicamente en ausencia de fuerzas externas y de flujo del solvente [3.31, 3.32], así como en ausencia de potenciales electroquímicos complejos [3.27, 3.28].

En este trabajo, vamos a considerar como una primera aproximación que las propiedades de transporte de las partículas están determinadas principalmente por la existencia de paredes duras, medidas a través de D_x . Esto significa que el coeficiente efectivo de difusión es determinado principalmente por este confinamiento y, por lo tanto, la existencia de reacciones químicas no lo afecta considerablemente. Esto nos permite utilizar expresiones anteriores reportadas en la literatura para este coeficiente efectivo [3.5, 3.12]. Sin embargo, en el caso general, este supuesto no es necesariamente cierto. La presencia de reacciones y de procesos de adsorción podría afectar a la dinámica de las partículas dentro del poro (véase, por ejemplo, Refs. [3.44, 3.6]). Esta modificación del coeficiente de difusión efectivo tendría que

ser considerada en sistemas en los que las reacciones (de volumen o de superficie) producen cambios más rápidos en la concentración local que las producidas por el transporte difusivo. En otras palabras, esto significa que el uso de un esquema proyectado, como el que se presenta en este trabajo, se limita a parámetros de difusión y de reacción que cumplen la condición de que el tiempo característico de difusión a lo largo de la dirección x (τ_x) es mayor que el tiempo característico de la reacción (τ_r). Puesto que el tiempo anterior también es mayor que el tiempo característico de transporte a lo largo y , (τ_y), nuestro modelo se limita al cumplimiento de esta jerarquía.

3.3.2. Flujo superficial reducido y ecuación generalizada de Fick-Jacobs

La segunda consideración está relacionada con el hecho de que los términos que contribuyen al flujo de superficie j_s y que aparece en la Ec.(3.18), contienen los componentes del flujo total definido en la Ec. (3.5), pero evaluado en las paredes de los poros. Por lo tanto, es importante demostrar que la componente paralela del flujo total no contribuye al flujo superficial en Ec. (3.18), es decir, sólo la componente perpendicular del flujo total contribuye a j_s .

En vista de las condiciones de contorno, las Ecs. (3.7) and (3.9), en primer lugar se puede dividir el flujo total en su componentes paralelas y perpendiculares a la pared, es decir,

$$\mathbf{J}(x, w_i, t) = (\mathbf{J} \cdot \hat{n}_i^{\parallel})\hat{n}_i^{\parallel} + (\mathbf{J} \cdot \hat{n}_i^{\perp})\hat{n}_i^{\perp}, \quad (3.21)$$

donde hemos introducido los vectores unitarios paralelos y perpendiculares a las paredes de los poros, cuyas expresiones matemáticas están dadas por

$$\hat{n}_i^{\parallel} = \frac{1}{\gamma_i}(1, w'_i), \quad \text{and} \quad \hat{n}_i^{\perp} = \frac{(-1)^i}{\gamma_i}(-w'_i, 1), \quad (3.22)$$

para $i = 1, 2$, ver Fig. 3.1. Estas expresiones introducen naturalmente el parámetro γ_i que se define por

$$\gamma_i(x) = \sqrt{1 + (w'_i)^2(x)}, \quad (3.23)$$

y representa una **densidad de longitud de arco** de la pared poros. Este parámetro provee información sobre la curvatura y la longitud de las paredes, puesto que satisface la condición

$$\int_0^L \gamma_i(x) dx = l_i, \quad (3.24)$$

donde l_i es la longitud del arco de cada pared.

Utilizando ahora las condiciones de contorno, Ecs. (3.7) y (3.9) en (3.21), obtenemos

$$\mathbf{J}(x, w_i, t) = A_i \hat{n}_i^{\parallel} + r_a \hat{n}_i^{\perp}, \quad (3.25)$$

en la cual, después de usar, a su vez, las expresiones dadas en las Ecs. (3.22) para los vectores paralelos y normales, conduce finalmente a la expresión concisa

$$j_s(x, t) = r_1(x, t)\gamma_1(x) + r_2(x, t)\gamma_2(x). \quad (3.26)$$

Se desprende de esta ecuación que el flujo superficial reducido se caracteriza únicamente por la componente perpendicular del flujo total de difusión a las paredes de los poros y, más importante, que es ponderado por la densidad de longitud γ_i . En los sistemas reales, la tasa total asociada a las reacciones de adsorción-desorción depende claramente de la densidad de sitios activos en la pared del poro. En este sentido, la Ec. (3.26) parece ser una excelente manera de modelar teóricamente y cuantificar este hecho, ya que la adición de los factores $r_i(x, t)\gamma_i(x)$ sugiere que el total de la reacción de adsorción-desorción es proporcional al parámetro γ_i . Modelar adecuadamente el factor γ_i permitirá describir las reacciones químicas catalizadas en la superficie de forma muy precisa. Vamos a discutir este punto en detalle en la Sección 3.5.

Sustituyendo la Ec. (3.26) en Eq. (3.20) lleva a

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_x \omega \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{c}{\omega} \right) \right] + \sum_i^2 r_i \gamma_i(x) + g, \quad (3.27)$$

que es una **ecuación generalizada de Fick-Jacobs** que considera la existencia de reacciones químicas en el volumen y en la superficie. La Ec.(3.27) condensa los aspectos más relevantes del transporte longitudinal de masa en un poro, incluyendo la difusión, la adsorción y reacciones químicas.

Debemos remarcar que, en la derivación de la Ec. (3.27), nosotros hemos incluido en los términos químicos r_i y g la dependencia funcional en la coordenada espacial x y el tiempo. Esto implica que estos términos pueden depender a su vez de la concentración reducida $c(x, t)$, la función de longitud de arco $\gamma(x, t)$ o algún otro factor geométrico de estas variables. De hecho, como $r_i(x, t)$ mide la tasa de adsorción / desorción en la pared que, por lo general depende de la concentración cerca de las paredes, la dependencia explícita en la concentración tiene la forma $r_i(x, t) \rightarrow r_i(C(x, w_i, t), x, t)$. En líneas similares, g podría representar fuentes y sumideros de material dentro del poro, así como una reacción química que depende de la concentración en sí. En el último caso, la dependencia explícita se puede escribir

como $g(x, t) \rightarrow g(c(x, t), x, t)$. Con el fin de abreviar la notación, escribiremos solamente la dependencia en x, y y t , pero teniendo en cuenta que estamos considerando todas estas posibilidades.

Aunque esta proyección de la ecuación de balance de masas en 2D a una ecuación 1D reducida podría representar una cierta pérdida de información, las ventajas de la ecuación de Fick-Jacobs generalizada, Ec. (3.27), son notables. En primer lugar, esta ecuación reducida se puede resolver numéricamente en una forma más simple que la ecuación de balance de masa de dos dimensiones. De manera todavía más importante, el procedimiento de proyección revela explícitamente los aspectos geométricos relevantes para el transporte a lo largo de esos materiales, información que puede ser útil en la determinación de otras magnitudes termodinámicas, tales como las tasas efectivas de reacción o los coeficientes de difusión efectivos en sistemas confinados irregulares [3.41, 3.12].

En las siguientes secciones, vamos a probar el rango de aplicación de la Ec. (3.27) mediante la comparación directa de sus predicciones (soluciones numéricas) con las soluciones derivadas de la ecuación bidimensional de la ecuación de balance de masa, Ec. (3.11), para diferentes condiciones físicas.

3.4. Condiciones para la validez del esquema general de Fick-Jacobs. Difusión

En esta sección vamos a establecer un criterio cuantitativo que nos permite conocer el rango de aplicabilidad de la ecuación de Fick-Jacobs generalizada, la Ec. (3.27), en el caso de que las reacciones químicas están ausentes. Este análisis es necesario porque en la deducción de la Ec. (3.27) todas las aproximaciones se realizaron en el operador de difusión de Fick-Jacobs. Por lo tanto, como consecuencia de nuestro análisis, podemos estar seguros de que las predicciones de la ecuación de Fick-Jacobs generalizada no fallan debido al incumplimiento de la primera hipótesis sobre la difusión.

El criterio cuantitativo se formula en términos del error cometido por la solución numérica $c_{FJ}(x, t)$ de la ecuación proyectada, Ec. (3.27), $c_{2D}(x, t) = \int_{w_1}^{w_2} C_{2D}(x, y, t) dy$, con respecto a la solución $C_{2D}(x, y, t)$ de la ecuación completa de balance de masa en dos dimensiones, la Ec. (3.2). Matemáticamente, este error puede ser medido como el cociente entre la suma residual de cuadrados y la suma total de cuadrados como [3.46]

$$E(L, \tau, \kappa, t_r, D_x) = \sum_{j=1}^N \frac{[c_{2D}(x_j, t_r) - c_{FJ}(x_j, t_r, D_x)]^2}{[c_{2D}(x_j, t_r) - \langle c_{2D}(t_r) \rangle]^2}. \quad (3.28)$$

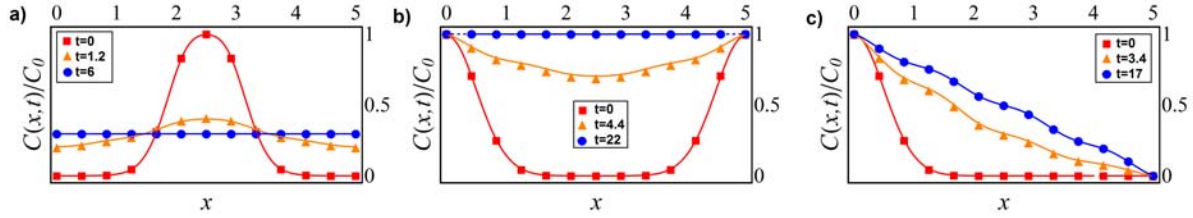


Figura 3.3: Comparación entre las concentraciones reducidas $c_{2D}(x, t)$ (símbolos) y $c_{FJ}(x, t)$ (líneas) que resultan de las soluciones numéricas de las Eqs. (3.2) y (3.1), respectivamente. Para ambas ecuaciones $D_x = D_0 = 1\text{cm}^2/\text{s}$. La geometría es la misma que la descrita en la Fig. 3.1. Las tres figuras corresponden a las diferentes condiciones externas en Eqs. (3.12)-(3.14) respectivamente, usando $C_0 = 1$ y $C_L = 0$. En cada gráfica, la concentración se representa en tres distintos tiempos: la condición inicial t_0 (cuadrados sólidos), el tiempo estacionario t_s (círculos sólidos), y un tiempo transitorio $t_r = t_s/5$ (triángulos sólidos). En esta gráfica, $t_s = 6, 22$ y 17s , respectivamente.

Esta expresión mide la diferencia de las soluciones a lo largo de x en N puntos distribuidos homogéneamente a lo largo del poro. La comparación se hace en un tiempo intermedio t_r que hemos elegido como una quinta parte del tiempo estacionario, debido al hecho de que cerca del tiempo estacionaria, los perfiles casi no cambian y la comparación no refleja la variación de la aproximación reducida para tiempos transitorios, que son de interés para nosotros también. Por último, en esta ecuación $\langle c_{2D}(t_r) \rangle$ es la solución reducida bidimensional promediada en todos los N puntos. Esta cantidad proporciona una escala entre la diferencia de las soluciones y el valor característico de la concentración de cada poro. De esta manera, un valor de error cerca de cero corresponde a una aproximación muy buena de la solución reducida, mientras que un valor cerca de 1 corresponde a un error de la misma magnitud que la concentración característica. El valor del error $E(L, \tau, \kappa, t_r, D_x)$ proporciona un criterio global que permita discernir cuándo el régimen de reducción es aplicable o no, sobre todo si uno está interesado también en los tiempos transitorios cortos. Por otra parte, para una geometría de poro dada, este criterio nos permite elegir la idoneidad de las diferentes expresiones del coeficiente de difusión efectivo que se han reportado en la literatura. Nosotros vamos a probar sólo los coeficientes de difusión reportados en las Refs. [3.5, 3.12] puesto que ambos incorporan no sólo la información sobre el área de la sección transversal de los poros, sino también información acerca de la línea central del canal. Los coeficientes de difusión obtenidos en estudios más generales [3.35, 3.47] para geometrías en tres dimensiones tienen que ser validados en un futuro para geometrías bidimensionales con el fin de ser de utilidad para un estudio como el nuestro.

Con el fin de resolver la ecuación de difusión en dos dimensiones, Ec. (3.2), se ha utilizado el método estándar de Elementos Finitos (FEM) para la discretización espacial y un

solucionador tipo BDF para la integración en el tiempo. La malla utilizada en cada caso fue elegida extremadamente fina, con cerca de 6,000 elementos, a fin de garantizar una calidad de malla mayor a 0.95. La regresión iterativa comienza con un paso de tiempo inicial de $T_{max}/100$ y una serie de pasos iterativos que garantizan una tolerancia de error relativo de 0.0001. Por otra parte, la solución numérica de la ecuación de Fick-Jacobs, Ec. (3.27), se obtuvo usando un generador adaptativo de malla para la coordenada espacial y un integrador temporal implícito. Puesto que no existe una solución analítica de las ecuaciones resultantes del modelo para los problemas estudiados aquí, estamos suponiendo que la diferencia entre las dos soluciones [calculado a través de la Ec. (3.28)] es mucho mayor que el error de la solución numérica de ambos modelos con respecto a la solución exacta. Estos mismos métodos se utilizaron para obtener todos los resultados reportados. Es conveniente destacar que el error que se propone en la Ec. (3.28) es la diferencia entre las soluciones numéricas de las ecuaciones (3.11) y (3.27) para varias geometrías de poros. Dado que este error es cero en el estado de equilibrio y estamos interesados en los intermedios, elegimos un tiempo intermedio para medir esta diferencia, $t_r = t_s/5$ con t_s el tiempo transcurrido para alcanzar una perfil estacionario. La magnitud de t_s depende de varios factores, como la geometría de la canal y las condiciones externas. La dependencia de los parámetros L, τ y κ está implícita en la solución del perfil de concentración c_{FJ} , que a su vez depende de la forma particular del coeficiente de difusión efectivo utilizado.

La Fig. 3.2 muestra los errores estimados (símbolos abiertos) de un poro en forma sinusoidal que refleja tres situaciones físicas de relevancia que se controlan para poros donde hemos variado la longitud L , la tortuosidad τ , y la constricción κ . Estos errores se calcularon para diferentes coeficientes de difusión efectiva: coeficiente constante (diamantes, \diamond), coeficiente de Pineda [3.12] (triángulos rectángulos, \triangleright), y el coeficiente de Bradley [3.5] (triángulos hacia la izquierda, \triangleleft). La geometría básica del poro estudiado se define por las relaciones (véase, Fig. 3.1):

$$w_1(x) = \tau \sin \frac{\pi x}{L} - \kappa \sin \frac{7\pi x}{L}, \quad (3.29a)$$

y

$$w_2(x) = d + \tau \sin \frac{\pi x}{L} + \kappa \sin \frac{7\pi x}{L}. \quad (3.29b)$$

En estas expresiones, el parámetro d regula el tamaño del poro en los extremos y es fijado en nuestras simulaciones en el valor de 1 cm. Este parámetro, junto con el coeficiente de difusión molecular $D_0 = d^2/s = 1\text{cm}^2/\text{s}$, proporcionan todas las escalas características espacio-temporales para la comparación de otras longitudes y tiempos.

Con el objetivo de simplificar el análisis del error del esquema de reducción aquí propuesto

en función de los parámetros geométricos τ y κ , en primer lugar, buscamos un poro en el cual el modelo de Fick-Jacobs se puede utilizar sin tener en cuenta ninguna modificación en el coeficiente de difusión, es decir, un poro en el que la longitud L es lo suficientemente grande (en comparación con d) de tal manera que los perfiles de concentración obtenidos mediante la solución numérica de la Ec (3.27) no son significativamente diferentes de los resultados obtenidos cuando se utiliza un coeficiente constante o un coeficiente efectivo (que depende x), ver Fig. 3.3. Esto nos permitió suponer un coeficiente de difusión constante (el mismo que en una situación de no confinamiento). Para el poro definido por las Ecs. (3.29) y que se ilustra en (3.29), este objetivo se logró con los parámetros $(L, \tau, \kappa) = (5, 0, 0.2)$. La comparación entre el perfil de concentración reducida de la solución completa $c_{2D}(x, t)$ (símbolos cerrados) y el perfil basado en el esquema de Fick-Jacobs, $c_{FJ}(x, t)$ (líneas) se muestra en la Fig. 3.3 dando muy buenos resultados, incluso para tiempos transitorios, en todas las condiciones de contorno e iniciales examinadas [véase las Ecs.(3.12)-(3.14)].

En la Fig. 3.2.a) hemos fijado todos los parámetros como en la Fig. 3.1, excepto la longitud L . Hemos calculado el error E para diferentes longitudes utilizando la Ec. (3.28). De los resultados se deduce que la ecuación de Fick-Jacobs se puede utilizar con menos de 5% de error en un poro sinusoidal con cualquiera de los coeficientes de difusión considerados para poros que obedecen a la condición: $L/d > 2$. Podemos observar que ambos coeficientes de difusión efectivos proporcionan buenos resultados, incluso cuando se dedujeron asumiendo condiciones de equilibrio [3.20].

En las Figs. 3.2.b) y 3.2.c) mostramos el error obtenido al cambiar la tortuosidad τ y su constricción κ , respectivamente. Estos resultados ilustran una cuestión importante con respecto a la dependencia espacial del coeficiente de difusión. Por ejemplo, el coeficiente de Bradley [3.5] fue derivado mediante la incorporación en forma apropiada de los efectos de la tortuosidad de un poro, pero no los efectos netos de la constricción. Como consecuencia ejemplificada en la Fig.3.2.b), esto conduce a las mismas predicciones que el coeficiente deducido por Pineda [3.37], pero falla en el caso cuando se aumenta la constricción, véase la Fig. 3.2.c).

La conclusión principal de esta sección es la siguiente: la ecuación de Fick-Jacobs se puede utilizar en una amplia variedad de geometrías de poros con forma sinusoidal, incluso para condiciones de no equilibrio, iniciales y de contorno, en tanto que el poro obedezca la relación de aspecto que ya se ha mencionado. Además, para diferentes tortuosidades y constricciones, las predicciones de los perfiles de concentración de la ecuación de Fick-Jacobs están en buena aproximación con las predicciones de la ecuación de balance de masa de dos dimensiones, en tanto que uno utilice un coeficiente de difusión efectiva adecuada. Queremos hacer hincapié en que hemos demostrado que las predicciones de los perfiles de concentración de la ecuación de

Fick-Jacobs son válidas no sólo para situaciones estacionarias o de equilibrio, sino también incluso para tiempos cortos o transitorios.

3.5. Aplicaciones de la ecuación de Fick-Jacobs generalizada: cinéticas de adsorción-desorción

En esta sección, vamos a discutir dos aspectos importantes relacionados con la aplicación de la ecuación de Fick-Jacobs generalizada a la cinética de adsorción-desorción en un poro. En primer lugar, vamos a discutir las variables pertinentes de la descripción teórica que permiten la conexión con los experimentos. El segundo aspecto a discutir es la importancia del parámetro geométrico γ que regula la intensidad del proceso de adsorción-desorción y puede estar relacionado con la distribución de sitios activos en la superficie de los poros. Este último punto se ilustrará con una serie de ejemplos basados en cinéticas de adsorción-desorción del tipo Langmuir en varias situaciones límites.

3.5.1. Concentración promedio. Producción promedio

En el contexto de la adsorción física y química, es más conveniente escribir la Ec. (3.27) en términos de cantidades promediadas, debido a que las tasas de adsorción-desorción en el interior del poro son conocidos en términos de interacciones por segundo y por unidad de volumen. En vista de esto, definimos la **concentración promedio**

$$\mathcal{C}(x, t) = \frac{1}{\omega} \int_{w_1}^{w_2} C(x, y, t) dy, \quad (3.30)$$

la producción química promedio

$$\mathcal{G}(x, t) = \frac{1}{\omega} \int_{w_1}^{w_2} G(x, y, t) dy, \quad (3.31)$$

y la **velocidad de reacción en la superficie promedio** como

$$\mathcal{R}_i(x, t) = \frac{r_i(x, t)}{\omega(x)}, \quad (3.32)$$

donde $i = 1, 2$ numera cada superficie.

Si la condición de poro largo se cumple, entonces podemos utilizar de nuevo la Ec. (3.19) con el fin de volver a escribir la Ec. (3.27) en función de las cantidades promedio \mathcal{C} , \mathcal{G} y \mathcal{R}_i . La ecuación resultante es

$$\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial t}(x, t) = \frac{1}{\omega} \frac{\partial}{\partial x} \left[D_x \omega \frac{\partial \mathcal{C}}{\partial x} \right] + \sum_i^2 \gamma_i(x) \mathcal{R}_i + \mathcal{G}. \quad (3.33)$$

La última ecuación describe la misma situación física como la Ec. (3.27) y por lo tanto, es también una aproximación del sistema original obedeciendo Ec. (3.11). Una forma similar de esta ecuación se ha usado en las Refs. [3.29, 3.4] en el caso en que los procesos de adsorción y desorción no están presentes, es decir, cuando $r_i = 0$. Sin embargo, en el contexto de la adsorción en medios porosos, la importancia de la Ec. (3.33) yace en el hecho de que el planteamiento del problema y su interpretación refleja de forma más fiel las capacidades de medición experimentales. Esto se debe a que las condiciones iniciales y de contorno de la ecuación diferencial parcial se expresan más fácilmente en términos de la concentración original, como se ilustra en las Ecs. (3.12)-(3.14). Además, las velocidades de reacción en los procesos de adsorción-desorción dentro de un medio poroso generalmente se conocen como cantidades promedio dentro del material poroso y, por lo tanto, son funciones de \mathcal{C} . Junto a esto, las concentraciones en la superficie se determinan generalmente a través de cantidades de volumen. Este hecho permite utilizar \mathcal{R}_i para concentraciones volumétricas en lugar de la cantidad r_i , que se utiliza para concentraciones superficiales [véase la Ec. (3.9)].

Vamos a ilustrar esta situación mediante el ejemplo clásico del proceso de **adsorción de Langmuir** [3.40, 3.9]. Para este ejemplo particular, la tasa media de adsorción-desorción a lo largo del poro está dada por la conocida fórmula [3.17, 3.11]:

$$R = k_{ads} C_{bulk} (C_{max} - C_{surf}) - k_{des} C_{surf}, \quad (3.34)$$

donde C_{bulk} representa la concentración de partículas en el volumen, y C_{surf} la concentración de las partículas adsorbidas en la pared. Las constantes de velocidad correspondientes de adsorción y desorción están representados por k_{ads} y k_{des} , respectivamente. Finalmente, C_{max} representa la concentración de masa máxima que el poro puede adsorber en su superficie. Debe hacerse hincapié en que esta descripción no contiene ninguna información específica acerca de la anchura del poro o la anchura de la capa adsorbida, ya que C_{max} y C_{surf} se determinan sobre todo el material poroso, y por lo tanto, no representan concentraciones superficiales (en unidades de moles por unidad de longitud en nuestro caso).

Para poros que satisfacen la condición $L/d > 2$, nuestros resultados anteriores nos permiten utilizar un esquema de reducción tales como el de la Ec. (3.33) y, por lo tanto, cambiar las tasas totales y las concentraciones por sus valores promedio a lo largo de la coordenada vertical. Por lo tanto, podemos reemplazar las letras mayúsculas (C , R y G) por las letras en caligráfico (\mathcal{C} , \mathcal{R} y \mathcal{G}) y utilizar las relaciones Ecs. (3.19) y (3.32), con el fin de volver a escribir la Ec. (3.34) en términos de cantidades reducidas. La expresión resultante es

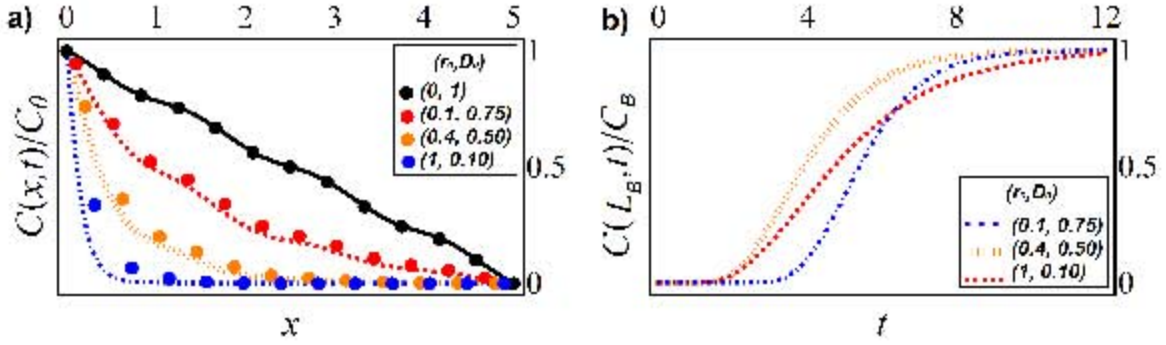


Figura 3.4: Caracterización de diversas cinéticas de adsorción en Eq. (3.37) para el poro muestra definido en Fig. 3.1. a) Solución numérica normalizada de la Ec. (3.33) con las condiciones de frontera dadas en Ec. (3.14) con $C_0 = 1$ y $C_L = 0$. Suponemos distintos valores para la velocidad de reacción y el coeficiente de difusión (k_{ads} , D_0), en unidades de $1/s$ para k_{ads} , y cm^2/s para D_0 . Los símbolos sólidos (\bullet) corresponden a las soluciones numéricas de la ecuación de balance de masa original, Eq. (3.11). b) Curvas de rompimiento para un sitio en el poro localizado a una distancia $L_B = 9/10L$ de la entrada. C_B es el máximo de concentración y es diferente en cada caso.

$$r \simeq k_{ads} \frac{C_{bulk}}{\omega} (c_{max} - c_{surf}) - k_{des} c_{surf}. \quad (3.35)$$

A diferencia del término R , que aparece en la Ec. (3.34) y que representa la velocidad de reacción promedio a lo largo del poro, la velocidad de reacción reducida r representa la velocidad de reacción química exactamente en la superficie del poro, véase la Ec. (3.9). Como consecuencia de esto, la ecuación (3.35) representa un esquema similar a Langmuir para las concentraciones reducidas en el que la tasa de adsorción se pondera con el factor $1/\omega$. Un resultado similar se ha obtenido previamente en la Ref. [3.41] sobre la base de la termodinámica irreversible aplicada directamente a la descripción reducida. En ese caso, la forma de la tasa química se dedujo directamente suponiendo que el potencial químico de las partículas en el volumen $\mu_{bulk}(x, t)$, contiene una corrección de barrera entrópica de la forma $\Delta S = k_B \ln \omega/\omega_0$. La expresión resultante es

$$\mu_{bulk} = k_B T \ln \frac{C_{bulk}}{C_0} - k_B T \ln \frac{\omega}{\omega_0}, \quad (3.36)$$

donde T es la temperatura, y C_0 y ω_0 son la concentración de masa y la anchura de referencia, respectivamente, correspondientes al caso de un poro regular. La Ec. (3.36) es compatible con nuestra derivación e implica que la proyección del sistema a una sola dimensión implica necesariamente la adición de términos de corrección en forma de **barreras entrópicas**, que

se originan en las fronteras del sistema [3.52, 3.41].

En el contexto de nuestro modelo, la explicación del factor de $1/\omega$ en el término de adsorción de la Ec. (3.34) se encuentra directamente en los aspectos geométricos de la interacción entre las partículas en el volumen y la superficie. Para explicar esto físicamente, consideremos cualquier punto x_0 en la pared del poro, y una rebanada delgada de ancho Δx . Entonces, la probabilidad de adsorción en el sitio x_0 es proporcional al número de partículas cerca de la superficie en ese punto. En la descripción reducida, esta probabilidad es proporcional a la probabilidad de encontrar una partícula en la rebanada de área $\omega(x_0)\Delta x$. En el caso diluida, se podría suponer que esta probabilidad es inversamente proporcional al área en esta zona y, por lo tanto, inversamente proporcional a $\omega(x_0)$. Esto refleja el hecho evidente de que la probabilidad del evento de adsorción en un punto a lo largo x es, en la descripción reducida, inversamente proporcional a la anchura del poro en ese punto.

Resumiendo lo anterior, la distinción entre cantidades reducidas y promedio es muy importante, ya que las producciones de velocidad química en la superficie (cuantificados por r_i) podría ser desconocida. No obstante, las tasas medias de producción cuantificados por \mathcal{R}_i puede medirse por medio de experimentos de adsorción más simples [3.15, 3.39, 3.22]. Uno de los méritos del presente estudio es que establece las relaciones matemáticas precisas entre estas dos descripciones y, como consecuencia de ello, establece un puente teórico que conecta las mediciones de las cantidades medias con los procesos más detallados que tienen lugar en la superficie del poro.

3.5.2. Efecto de la densidad de sitios activos en la distribución de masa

Como un primer ejemplo, consideremos un gas ideal dentro del poro prueba (ver Fig. 3.4) en presencia de un gradiente de concentración externa definido por las condiciones de contorno dadas en la Ec. 3.14). En una situación sin confinamiento, las partículas tendrían un coeficiente de difusión molecular D_0 . Sin embargo, en nuestro ejemplo, las partículas entran al poro y se adsorben en las paredes con una tasa superficial proporcional a la concentración. Por lo tanto, la cinética de adsorción es de la forma

$$r_{ads} = k_{ads}C(x, t), \quad (3.37)$$

donde k_{ads} es la velocidad de adsorción que suponemos constante.

El resultado de la interacción entre las partículas y los sitios de adsorción es una disminución de la concentración en el volumen, compensado con la entrada continua de material en un extremo del poro. En la Figura 3.4.a), se muestran los perfiles de concentración de

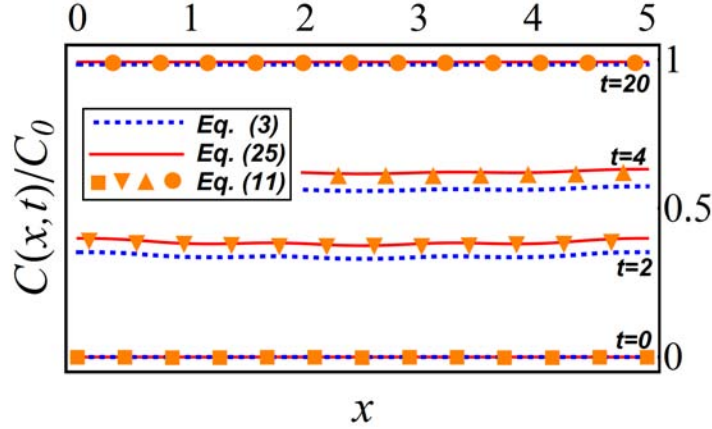


Figura 3.5: Evolución temporal de los perfiles de concentración para la cinética de desorción dada en Ec. (3.38). La geometría es la misma que en Fig. 3.1 . La solución directa de la ecuación de balance de masa en dos dimensiones (símbolos sólidos) es comparada con la predicción del modelo generalizado de Fick-Jacobs en Eq. (3.27) [líneas sólidas] y el modelo en Ec. (3.3) de la Ref. [3.41] (línea punteada). Se usaron las condiciones de frontera en Ec. (3.12) y los parámetros $(k_{des}, D_0) = (1, 0.1)$. La concentración máxima dentro del poro es $C_m = 1$.

gas en el estado estacionario para diferentes valores de k_{ads} y D_0 . Como era de esperar, la concentración volumétrica en cada punto es menor al aumentar k_{ads} . La eficiencia local del proceso de adsorción se muestra en las **curvas de ruptura** de la Fig. 3.4.b). La pendiente intermedia de las curvas de ruptura aumenta a medida que el cociente k_{ads}/D_0 se incrementa. Esto es debido al hecho de que la efectividad particular de adsorción en una sección del poro depende del equilibrio de la tasa de química de adsorción medida por k_{ads} , y la disponibilidad local de las partículas medido por D_0 .

Obsérvese que la Fig. 3.4.a) muestra un aumento en la desviación de la solución obtenida para el esquema reducido (líneas) con respecto a la solución de la ecuación de balance de masa original (círculos rellenos). Esta desviación es más notable cuando el coeficiente de difusión tiende a cero, debido al hecho de que el problema diferencial de la Ec. (3.27) con las condiciones de contorno Ec. (3.14), está mal condicionado para $D_0 \rightarrow 0$.

Cinética de desorción

En la Fig. 3.5, se compara la evolución de las concentraciones de masa para las cinética de desorción

$$r_{des} = k_{des}[C_m - C(x, t)], \quad (3.38)$$

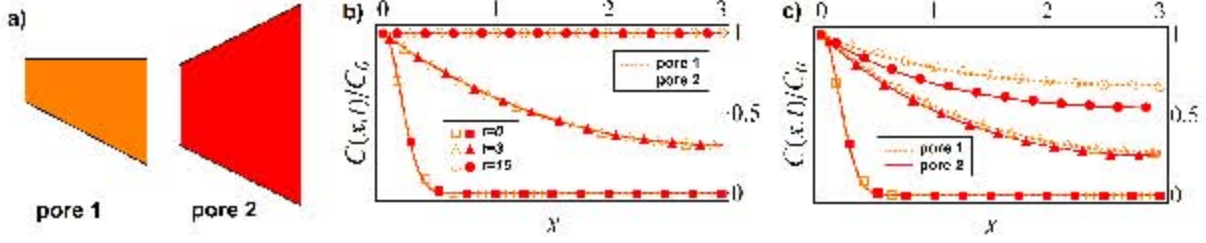


Figura 3.6: a) Dos poros cónicos que tienen la misma dinámica de difusión pero distinta dinámica de adsorción. El poro 1 es modelado usando las funciones de forma $w_1 = -Ax$ y $w_2 = 1$, mientras el segundo usando $w_1 = -Ax$ y $w_2 = 2 + Ax$, con $A = 0.5$. La longitud es $L = 3$ en ambos casos. b) Perfiles de concentración idénticos para cuando solo hay difusión ($D_0 = 1$ and $k_{ads} = 0$). c) Perfiles de difusión-adsorción ($D_0 = 1$ and $k_{ads} = 0.1$). Como γ tiene diferentes valores en cada poro (2.11 y 2.23 respectivamente), la adsorción en el segundo poro es más efectiva que en el primero. Se comparan tres tiempos correspondientes con distintos símbolos en cada caso.

predichas por la Ec. (3.11) [símbolos sólidos], Ec. (3.27) [líneas sólidas] y las soluciones del modelo termodinámico de la Ec. (3.3) [líneas azules punteadas] propuesta en la Ref. [3.42]. Se considera que al principio todas las partículas están en la superficie con una concentración C_t y que, por simplicidad, la velocidad de desorción k_{des} es una constante.

La comparación de la variación neta de la concentración obtenida por la solución directa de la ecuación de balance de masa en dos dimensiones (símbolos rellenos), Ec. (3.11), es muy buena en comparación con la solución del sistema de reducción propuesta en este último trabajo, la Ec. (3.27) [líneas continuas]. La razón es que el esquema reducido, Ec. (3.27), presenta una tasa de desorción local efectiva de la forma

$$r_{eff}(x) \equiv \gamma(x)r_{des}, \quad (3.39)$$

que introduce la longitud del poro como una función de peso teniendo en cuenta las curvaturas locales y la longitud real de las paredes del poro. La comparación entre un modelo anterior, dada por la Ec. (3.3) con la solución directa de la ecuación de balance de masa en dos dimensiones no es tan bueno porque en ese modelo no se tiene en cuenta la curvatura local, y por lo tanto: $r_{eff}(x) = 2r_{des}$. La solución en este caso tiende a subestimar la magnitud de la dinámica de adsorción-desorción.

3.5.3. Interacción entre la difusión de masa y la velocidad de reacción efectiva

Paredes rectas de diferente pendiente Considere los dos **Poros cónicos** como los de la Fig. 3.6.a). En la descripción proyectada, ambos poros exhiben la misma dinámica de difusión, ya que tienen el mismo coeficiente de difusión efectivo, $D_x = 0,92 D_0$, y obedecen exactamente la misma ecuación reducida. El coeficiente de difusión efectiva se obtuvo mediante el uso de las expresiones analíticas previstas en las Refs. [3.5] y [3.12]. La equivalencia de los procesos difusivos en ambos poros puede ser también comprobada mediante la comparación de las soluciones numéricas tal y como se muestra en la Fig. 3.6 para tres tiempos diferentes. En este caso, para ambos poros, el material entra en el lado izquierdo hasta que se llena. Ambos poros tienen la misma longitud L y están cerradas en el lado derecho.

De manera interesante, cuando en el sistema también se agrega una simple dinámica de adsorción de la forma definida por la Ec. (3.37) en la Ec. (3.27), entonces los perfiles de concentración para ambos poros obedecen diferentes cinética de adsorción. Esto se debe a que el factor de geométrico γ es de aproximadamente 18% mayor en el poro 2 que en el poro 1. En la Fig. 3.6.c) se muestra que la adsorción homogénea a lo largo del poro se ve favorecida en el poro 2 y, por lo tanto, el perfil de concentración volumétrica en este poro (símbolos rellenos y líneas continuas) es menor que en el poro 1 (símbolos abiertos y las líneas de trazos). La diferencia aumenta drásticamente para los tiempos intermedios y es más notable en los perfiles estacionarios (círculos).

Distribución discreta de los sitios activos. Con el fin de ilustrar la forma en que la ubicación específica de los **sitios activos** afecta a la cinética de la adsorción, se ha utilizado un poro sinusoidal infinito. Inicialmente, el poro se llena homogéneamente de un gas que puede ser adsorbido en las paredes en algunas regiones discretas. La Fig. 3.7.a) muestra tres posibles posiciones de los sitios de adsorción (α , β y ϵ) destacados con líneas negras gruesas en las dos fronteras.

Esta situación física puede ser modelado como una reacción de adsorción en la que podemos introducir una densidad de longitud efectiva $\gamma_{ac}(x)$. Esta cantidad está relacionada con la probabilidad de adsorción en un sitio específico $p_{ads}(x)$, y la correspondiente curvatura local del poro en este punto, $\gamma(x)$. Por lo tanto, tenemos

$$\gamma_{ac}(x) = p_{ads}(x)\gamma(x). \quad (3.40)$$

Esta relación es muy importante porque ilustra que la eficiencia de la adsorción depende de la ubicación y la curvatura del sitio activo en el poro. Por ejemplo, en nuestro caso,

hemos modelado la existencia de sitios activos localizados a través de la **probabilidad de adsorción**

$$p_{ads}(x) = p_0 \exp[-(x - x_k)^2/\sigma^2], \quad (3.41)$$

donde p_0 es una constante de normalización, x_k es la posición central del sitio activo a lo largo de la pared del poro, y σ mide su distribución en x alrededor de x_k . Esta p_{ads} representa la probabilidad de ser adsorbido en un lugar específico medida a lo largo de la coordenada x . La velocidad de reacción correspondiente que entra en la Ec. (3.27) es, por tanto,

$$r_{eff}(x) = p_0 \exp[-(x - x_k)^2/\sigma^2] \gamma(x) r_{ads}, \quad (3.42)$$

con r_{ads} dado por Ec. (3.37).

La Fig. (3.7.b) muestra el número de partículas adsorbidas para tres posiciones diferentes de los sitios activos a lo largo de cada período del poro y para dos valores diferentes de la relación de k_a/D_0 . Los marcadores corresponden a las predicciones de la ecuación de balance de masa de dos dimensiones, mientras que las líneas corresponden al enfoque de Fick-Jacobs generalizado. Las curvas continuas y punteadas corresponden a dos comportamientos límites en el que la adsorción es más rápida que la difusión, $(k_a, D_0) = (1.0, 0.1)$, y en el que la difusión es más rápida que la adsorción, $(k_a, D_0) = (0, 1, 1.0)$, respectivamente. En todos los casos, la adsorción es mayor en el cuello de botella (α). Para una tasas alta de adsorción y baja de difusión, la jaula (β) adsorbe a una velocidad más alta que la garganta (ϵ). Para tasas de adsorción bajas y difusión rápida, tanto la jaula como la garganta (ϵ) adsorben aproximadamente a la misma velocidad.

Difusión, adsorción y reacción química en un poro con distribución discreta de sitios activos. El caso más general que puede ser analizada por la ecuación generalizada Fick-Jacobs, la Ec. (3.27), corresponde al caso cuando la difusión, la adsorción y la producción química se llevan a cabo en el poro al mismo tiempo.

En este ejemplo, la reacción de adsorción en la pared del poro se describe por la Ec. (3.37) con r_{ads} dada de dos maneras diferentes. En el primer caso, vamos a suponer una distribución discreta de los sitios activos, señalado con líneas continuas gruesas sobre el poro en la Fig. r_{ads} . En este caso, la tasa efectiva de adsorción $r_{eff}(x) = \gamma(x)r_{ads}(x)$ se modela como una suma de funciones Gaussianas, ver Ec. (3.41), multiplicado por el factor de geometría γ . Se representa por la línea continua en la Fig. 3.8.b). En el segundo caso, se ha considerado una distribución continua de sitios activos en el mismo poro. La tasa de adsorción efectiva está representada por la línea de trazos en la Fig. 3.8.b).

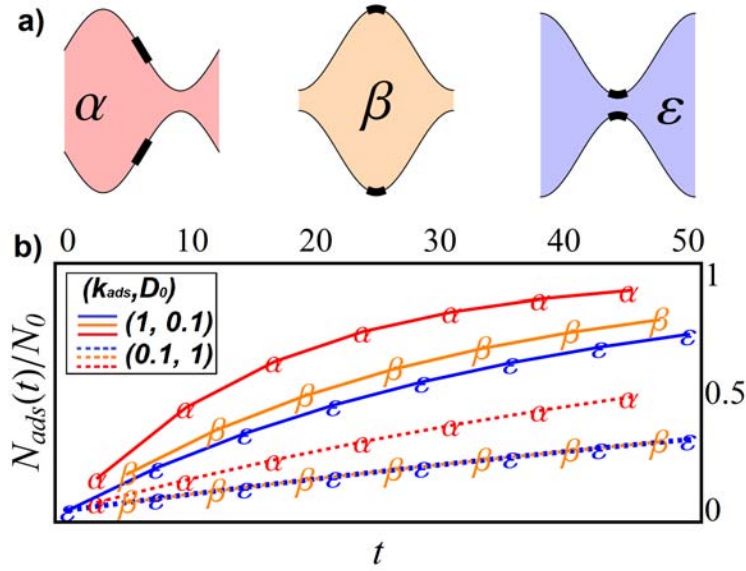


Figura 3.7: Dinámica de adsorción en poros sinusoidales con sitios activos ubicadas en distintas partes del poro. La geometría está dada por $(L, \tau, \kappa) = (5, 0, 0.4)$ en Ecs. (3.29). Las condiciones de frontera son periódicas. a) Un solo periodo de cada poro sinusoidal con sitios activos en diferente localización son remarcados con una línea gruesa. b) Comparación del número de partículas adsorbido, $N_{ads}(t)/N_0$ como función del tiempo para dos distintas cinéticas de adsorción. N_0 es el número final de partículas adsorbidas por unidad de tiempo. La difusión y la adsorción en los dos casos son $(k_{ads}, D_0) = (1.0, 0.1)$ [línea sólida] y $(k_{ads}, D_0) = (0.1, 1.0)$ [línea continua].

La reacción de volumen g fue modelado (por poner un ejemplo) por la cinética

$$g(x, t) = k_f C(x, t)[1 - C(x, t)], \quad (3.43)$$

donde k_f es la constante de la velocidad de formación de la especie que va a ser adsorbido y $C(x, t)$ su concentración volumétrica. Debemos remarcar que la ecuación generalizada de Fick-Jacobs (3.27), con g dada por (3.43) puede dar lugar a la formación y propagación de ondas progresivas en geometrías confinadas irregulares [3.29]. Sin embargo, en este trabajo, nos centraremos sólo en los efectos de los sitios activos de adsorción.

Los perfiles de concentración volumétrica para los dos casos considerados en tres tiempos diferentes se muestran en la Fig. 3.8.c). Las líneas continuas son las predicciones de la ecuación de Fick-Jacobs generalizada en el caso discreto, mientras que las líneas de trazos de color naranja se corresponden con el caso continuo. Como se puede ver en la Fig. 3.8.c), el perfil de concentración puede revelar información acerca de la distribución de los sitios activos, y también acerca de la disposición geométrica de los poros.

Para proporcionar una descripción detallada de la localización de sitios activos en una configuración experimental, uno tiene que ser capaz de obtener el perfil de concentración completo como (función de x y y). En la siguiente sección, se discute cómo el modelo que se presenta en este trabajo podría servir para mejorar la obtención de perfiles de concentración bidimensionales, por lo menos, para el caso de equilibrio.

3.6. Conclusiones y Perspectivas

En el presente trabajo, hemos explorado el rango de aplicabilidad de la ecuación de Fick-Jacobs generalizada en situaciones donde el transporte difusivo de masa de un fluido a lo largo de un poro incluye reacciones químicas en el volumen y en la superficie del poro. La ecuación obtenida nos permite calcular los perfiles de concentración para muchas situaciones que implican estos procesos, y muestra excelente concordancia con las predicciones obtenidas mediante el uso de la ecuación de balance de dos dimensiones de masa. Esto sucede siempre y cuando cuando la longitud del poro sea mucho mayor que el ancho del poro, incluso para condiciones de contorno de no-equilibrio . Uno de los méritos del presente capítulo es que establece las relaciones matemáticas exactas entre estas dos descripciones y, como consecuencia de ello, permite establecer un puente teórico que conecta las mediciones de las cantidades promedio con los procesos más detallados que tienen lugar en el superficie del poro.

Nuestra derivación de la ecuación de Fick-Jacobs generalizada Eq. (3.27) permite distinguir los aspectos geométricos relevantes de la difusión y la adsorción dentro de medios

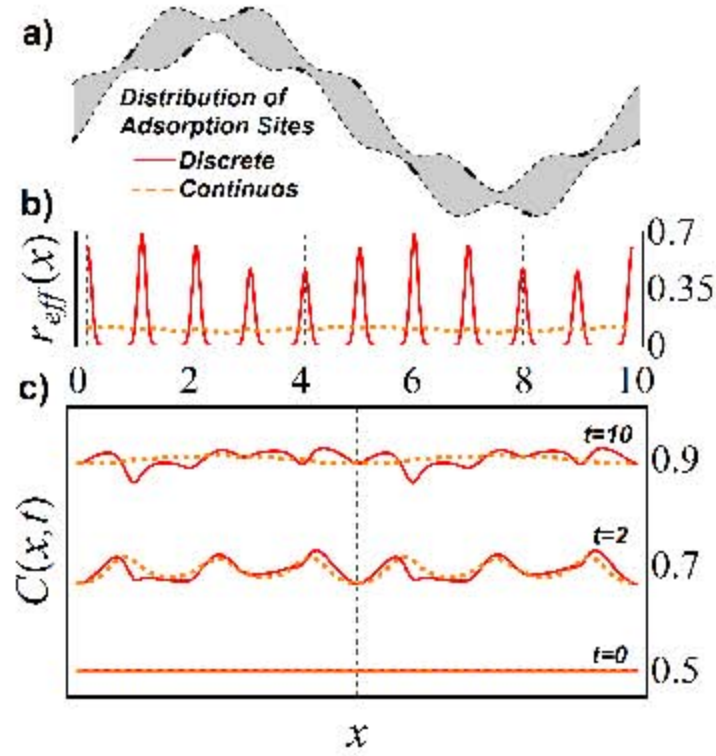


Figura 3.8: Concentración volumétrica predicha por la Ec. (3.27) para un proceso que incluye difusión, adsorción y reacción volumétrica. a) Poro sinusoidal con $(L, \tau, \kappa) = (10, 1.5, 0.2)$ en Ecs. (3.29). Consideramos dos situaciones: i) los sitios de adsorción están en solo ciertos lugares sobre la pared remarcados con líneas gruesas, y ii) los sitios activos están distribuidos homogéneamente sobre las dos paredes (línea punteada). b) La velocidad de adsorción para estos dos casos $r_{eff} = 0.5 C(x, t) \gamma(x)$ y $r_{eff} = 0.5 C(x, t) \sum_{k=1}^{10} \exp[-(x - k)^2 / \sigma^2] \gamma(x)$, respectivamente. c) Perfiles de concentración predichos por Ec. (3.27), con $D_0 = 0.5$, $k_f = 0.5$, y g dado por Ec. (3.43). Las líneas punteadas verticales corresponden a la posición de sitios activos en el caso discreto.

porosos estructurados, hecho que permitiría que encontremos *a priori* el mejor diseño para un material. Este procedimiento se ilustra en el siguiente capítulo. Esta contribución se suma a la ventaja de facilitar el cálculo de la solución de la ecuación proyectada unidimensional cuando se compara con la solución numérica de la ecuación bidimensional. En la práctica, el modelo puede ser utilizado como una herramienta de predicción en los problemas de los reactores químicos en los que la difusión interna dentro de los medios porosos o la cinética de adsorción-desorción son los procesos que limitan la velocidad. Nuestros cálculos numéricos nos permiten corroborar estas conclusiones tanto en equilibrio, así como en situaciones de no equilibrio, tanto para distribuciones continuas y discretas de sitios activos.

De nuestro análisis, se deduce que la tortuosidad y la constricción de los poros pueden ser bien representados por un esquema reducido. En el caso de los procesos de adsorción y desorción, hemos demostrado (analítica y numéricamente) que la longitud efectiva de las paredes de los poros es la cantidad geométrica relevante en este tipo de reactores. Por lo tanto, corroboramos que la curvatura local de las jaulas de un poro, así como su constricción puede ser factores muy importantes en la fabricación de tamices químicos.

Además de los aspectos teóricos, creemos que la principal contribución de este capítulo es el hecho de que nos permitiría establecer una nueva base de comparación entre un modelo de campo medio, como el de nosotros, con trabajos relacionadas con la ingeniería química de los reactores, ya que el esquema propuesto puede proporcionar relaciones con cantidades tales como las tasas efectivas de adsorción y los coeficientes de difusión efectivos [3.9, 3.17, 3.11]. En este contexto, como hemos demostrado con la ayuda de ejemplos muy simplificados, el modelo podría servir para comprender el rendimiento de reactor en una nueva diversidad de medios porosos estructurados, donde la forma promedio del espacio vacío está bien representada por estructuras en forma de tubo. Además, creemos que este trabajo se puede extender a una red interconectada de tubos, así como a los medios granulares utilizando algún modelo del tipo cilindro-en-celda [3.10].

Una idea muy interesante para explorar en el futuro es el hecho de que el rendimiento efectivo de adsorción en un sitio activo determinado depende específicamente de la relación de r_i/A_i , donde $A_i(x, t)$ y $r_i(x, t)$ son los flujos en la Ec. (3.25), es decir entre la tasa del flujo de difusión y la tasa de adsorción cerca del sitio de adsorción. Para determinar esta eficiencia, es necesario conocer explícitamente la concentración completa en dos dimensional $C(x, y, t)$. Sin embargo, ya que el modelo proyectado que utilizamos no contiene información específica sobre este perfil de concentración de dos dimensiones, un estudio en el régimen de no equilibrio tiene que ser realizado con el fin de conocer los valores específicos de la concentración cerca de las paredes del poro y, por lo tanto, poder establecer la eficacia de adsorción en el interior de un poro irregular con más precisión. En este sentido, nuestro modelo proporciona una

primera aproximación en términos de cantidades promediadas. Una segunda aproximación al problema consistiría en la obtención de todo el perfil de concentración a lo largo de líneas similares a los de las Refs. [3.20, 3.30, 3.12]. En principio, esto permitiría estimar el valor de la concentración cerca de la pared y, por lo tanto, las tasas de adsorción/desorción con más precisión. Sin embargo, estas aproximaciones sólo proporcionan el perfil de concentración de equilibrio. Debido a que estamos interesados también en situaciones de no equilibrio, consideramos que es más consistente el uso del perfil de concentración promediado en el tiempo que el perfil de equilibrio. Esta es la razón por la cual la utilización de cantidades promediadas (como se explica en la sección 3.5.1) es crucial para la correcta interpretación de los resultados obtenidos.

Otra perspectiva de trabajo futuro está relacionado con el coeficiente de difusión utilizado. La obtención de un coeficiente de difusión efectivo modificado que incluya la presencia de barreras entrópicas, así como los efectos de las reacciones químicas es un paso necesario con el fin de incluir mecanismos de cinética química más generales que los considerados en este trabajo. En relación con esto, al menos tres estrategias que utilicen el perfil de concentración de equilibrio determinado por la ecuación (3.27) se pueden adoptar: *a*) como una solución de orden cero de un esquema de proyección asintótica [3.20, 3.30]; *b*) como la base de una condición inicial ficticia en el contexto de una teoría macro-transporte [3.43, 3.45]; y *c*) utilizando los perfiles de concentración estacionarios predichos por la cinética química dentro de un esquema auto-consistente de la termodinámica de no equilibrio [3.42, 3.41].

Bibliografía

- [3.1] ADIGA, S., CURTISS, L., ELAM, J., PELLIN, M., SHIH, C.-C., SHIH, C.-M., LIN, S.-J., SU, Y.-Y., GITTARD, S., ZHANG, J., AND NARAYAN, R. Nanoporous materials for biomedical devices. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society* 60, 3 (2008), 26–32.
- [3.2] AGLADZE, K., THOUVENEL-ROMANS, S., AND STEINBOCK, O. Electrochemical waves on patterned surfaces: Propagation through narrow gaps and channels. *The Journal of Physical Chemistry A* 105, 31 (2001), 7356–7363.
- [3.3] BEREZHKOVSII, A., PUSTOVOIT, M., AND BEZRUKOV, S. Diffusion in a tube of varying cross section: Numerical study of reduction to effective one-dimensional description. *The Journal of Chemical Physics* 126, 13 (2007), 134706.
- [3.4] BIKTASHEVA, I., DIERCKX, H., AND BIKTASHEV, V. Drift of scroll waves in thin layers caused by thickness features: Asymptotic theory and numerical simulations. *Physical Review Letters* 114, 6 (2015), 068302.
- [3.5] BRADLEY, R. M. Diffusion in a two-dimensional channel with curved midline and varying width: reduction to an effective one-dimensional description. *Physical Review E* 80, 6 (2009), 061142.
- [3.6] BRENNER, H. *Macrotransport Processes*. Butterworth-Heinemann: Boston, 1993.
- [3.7] BURADA, P. S., HÄNGGI, P., MARCHESONI, F., SCHMID, G., AND TALKNER, P. Diffusion in confined geometries. *ChemPhysChem* 10, 1 (2009), 45–54.
- [3.8] BURADA, P. S., SCHMID, G., REGUERA, D., RUBI, J., AND HÄNGGI, P. Biased diffusion in confined media: Test of the Fick-Jacobs approximation and validity criteria. *Physical Review E* 75, 5 (2007), 051111.
- [3.9] CARBERRY, J. J., AND VARMA, A. *Chemical Reaction and Reactor Engineering*. Dover, New York, 2001.

- [3.10] COUTELIERIS, F. A., AND DELGADO, J. M. *Transport Processes in Porous Media*, vol. 20. Springer-Verlag, Heidelberg, 2012.
- [3.11] CUSSLER, E. L. *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
- [3.12] DAGDUG, L., AND PINEDA, I. Projection of two-dimensional diffusion in a curved midline and narrow varying width channel onto the longitudinal dimension. *The Journal of Chemical Physics* 137, 2 (2012), 024107.
- [3.13] DAGDUG, L., VAZQUEZ, M.-V., BEREZHKOVSII, A. M., AND BEZRUKOV, S. M. Unbiased diffusion in tubes with corrugated walls. *The Journal of Chemical Physics* . 133, 3 (2010), 034707.
- [3.14] DECHADILOK, P., AND DEEN, W. M. Hindrance factors for diffusion and convection in pores. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45, 21 (2006), 6953–6959.
- [3.15] DEUTSCHMANN, O., KNÖZINGER, H., KOCHLOEFL, K., AND TUREK, T. *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*. Wiley Online Library, 2009.
- [3.16] DORFMAN, K. D., AND YARIV, E. Assessing corrections to the Fick–Jacobs equation. *The Journal of Chemical Physics* 141, 4 (2014), 044118.
- [3.17] FOGLER, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice-Hall International, London, 1999.
- [3.18] GARCÍA-CHUNG, A. A., CHACÓN-ACOSTA, G., AND DAGDUG, L. On the covariant description of diffusion in two-dimensional confined environments. *The Journal of Chemical Physics* 142, 6 (2015), 064105.
- [3.19] GINN, B. T., STEINBOCK, B., KAHVECI, M., AND STEINBOCK, O. Microfluidic systems for the belousov-zhabotinsky reaction. *The Journal of Physical Chemistry A* 108, 8 (2004), 1325–1332.
- [3.20] KALINAY, P., AND PERCUS, J. Projection of two-dimensional diffusion in a narrow channel onto the longitudinal dimension. *The Journal of Chemical Physics* 122, 20 (2005), 204701.
- [3.21] KÄRGER, J., AND RUTHVEN, D. *Diffusion in Zeolites*. 1992.
- [3.22] KÄRGER, J., RUTHVEN, D. M., AND THEODOROU, D. N. *Diffusion in Nanoporous Materials*. John Wiley & Sons, New York, 2012.

- [3.23] KITAHATA, H., AIHARA, R., MORI, Y., AND YOSHIKAWA, K. Slowing and stopping of chemical waves in a narrowing canal. *The Journal of Physical Chemistry B* 108, 49 (2004), 18956–18959.
- [3.24] KOCH, A. L. Diffusion the crucial process in many aspects of the biology of bacteria. In *Advances in Microbial Ecology*. Springer, 1990, pp. 37–70.
- [3.25] LAACHI, N., KENWARD, M., YARIV, E., AND DORFMAN, K. D. Force-driven transport through periodic entropy barriers. *Europhysics Letters* 80, 5 (2007), 50009.
- [3.26] LEDESMA-DURÁN, A., AND SANTAMARÍA-HOLEK, I. Multiscale modeling of exocytosis in the fertilization process. *Journal of Physical Chemistry & Biophysics* 4, 161 (2014), 2161–0398.
- [3.27] MALGARETTI, P., PAGONABARRAGA, I., AND RUBI, J. M. Entropic electrokinetics: Recirculation, particle separation, and negative mobility. *Physical Review Letters* 113, 12 (2014), 128301.
- [3.28] MALGARETTI, P., PAGONABARRAGA, I., AND RUBI, J. M. Entropically induced asymmetric passage times of charged tracers across corrugated channels. *The Journal of Chemical Physics* 144, 3 (2016), 034901.
- [3.29] MARTENS, S., LÖBER, J., AND ENGEL, H. Front propagation in channels with spatially modulated cross section. *Physical Review E* 91, 2 (2015), 022902.
- [3.30] MARTENS, S., SCHMID, G., SCHIMANSKY-GEIER, L., AND HÄNGGI, P. Entropic particle transport: Higher-order corrections to the Fick-Jacobs diffusion equation. *Physical Review E* 83, 5 (2011), 051135.
- [3.31] MARTENS, S., STRAUBE, A., SCHMID, G., SCHIMANSKY-GEIER, L., AND HÄNGGI, P. Hydrodynamically enforced entropic trapping of brownian particles. *Physical Review Letters* 110, 1 (2013), 010601.
- [3.32] MARTENS, S., STRAUBE, A., SCHMID, G., SCHIMANSKY-GEIER, L., AND HÄNGGI, P. Giant enhancement of hydrodynamically enforced entropic trapping in thin channels. *European Physical Journal, Special Topics* 223, 14 (2014), 3095–3111.
- [3.33] MARTÍNEZ-BALBUENA, L., HERNÁNDEZ-ZAPATA, E., AND SANTAMARÍA-HOLEK, I. Onsager irreversible thermodynamics of the dynamics of transient pores in spherical lipid vesicles. *European Biophysics Journal* 44, 6 (2015), 473–481.

- [3.34] MILLHAUSER, G. L., SALPETER, E. E., AND OSWALD, R. E. Diffusion models of ion-channel gating and the origin of power-law distributions from single-channel recording. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 85, 5 (1988), 1503–1507.
- [3.35] OGAWA, N. Diffusion in a curved tube. *Physics Letters A* 377, 38 (2013), 2465–2471.
- [3.36] PAGLIARA, S., DETTMER, S. L., AND KEYSER, U. F. Channel-facilitated diffusion boosted by particle binding at the channel entrance. *Physical Review Letters* 113, 4 (2014), 048102.
- [3.37] PINEDA, I., ALVAREZ-RAMIREZ, J., AND DAGDUG, L. Diffusion in two-dimensional conical varying width channels: Comparison of analytical and numerical results. *The Journal of Chemical Physics* 137, 17 (2012), 174103.
- [3.38] REGUERA, D., AND RUBI, J. Kinetic equations for diffusion in the presence of entropic barriers. *Physical Review E* 64, 6 (2001), 061106.
- [3.39] ROQUE-MALHERBE, R. M. *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*. CRC Press, Boca raton, FL, 2012.
- [3.40] RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [3.41] SANTAMARÍA-HOLEK, I., GRZYWNA, Z., AND RUBI, J. Entropic effects in diffusion-adsorption processes in micropores. *The European Physical Journal Special Topics* 222, 1 (2013), 129–141.
- [3.42] SANTAMARÍA-HOLEK, I., GRZYWNA, Z. J., AND MIGUEL RUBI, J. A non-equilibrium thermodynamic model for combined adsorption and diffusion processes in micro-and nanopores. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics* 37, 3 (2012), 273–290.
- [3.43] SHAPIRO, M., AND BRENNER, H. Taylordispersion of chemically reactive species: irreversible first-order reactions in bulk and on boundaries. *Chemical Engineering Science* 41, 6 (1986), 1417–1433.
- [3.44] SHAPIRO, M., AND BRENNER, H. Chemically reactive generalized taylor dispersion phenomena. *AIChE Journal* 33, 7 (1987), 1155–1167.
- [3.45] SHAPIRO, M., AND BRENNER, H. Dispersion of a chemically reactive solute in a spatially periodic model of a porous medium. *Chemical Engineering Science* 43, 3 (1988), 551–571.

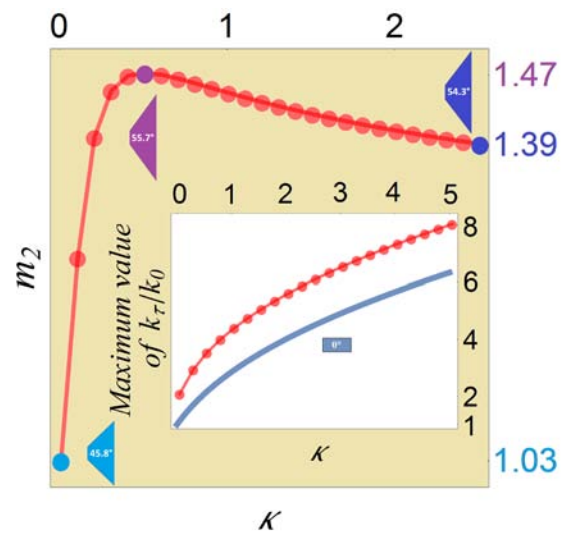
- [3.46] SPIEGEL, M. R. *Schaum's Outline of Theory and Problems of Probability and Statistics*. McGraw-Hill, New York, 1975.
- [3.47] VALDES, C. V., AND GUZMAN, R. H. Fick-Jacobs equation for channels over three-dimensional curves. *Physical Review E* 90, 5 (2014), 052141.
- [3.48] WIJMANS, J., AND BAKER, R. The solution-diffusion model: a review. *Journal of Membrane Science* 107, 1 (1995), 1–21.
- [3.49] YAN, C., LIU, J., LIU, F., WU, J., GAO, K., AND XUE, D. Tube formation in nanoscale materials. *Nanoscale Research Letters* 3, 12 (2008), 473–480.
- [3.50] YARIV, E., AND DORFMAN, K. D. Electrophoretic transport through channels of periodically varying cross section. *Physics of Fluids* 19, 3 (2007), 037101.
- [3.51] YUSKO, E. C., JOHNSON, J. M., MAJD, S., PRANGKIO, P., ROLLINGS, R. C., LI, J., YANG, J., AND MAYER, M. Controlling protein translocation through nanopores with bio-inspired fluid walls. *Nature Nanotechnology* 6, 4 (2011), 253–260.
- [3.52] ZWANZIG, R. Diffusion past an entropy barrier. *The Journal of Physical Chemistry* 96, 10 (1992), 3926–3930.

Capítulo 4

Factor de efectividad y coeficiente de transferencia de masa en poros cónicos utilizando un modelo generalizado Fick-Jacobs

Resumen

En este capítulo se analiza el efecto que tiene una geometría irregular sobre la eficiencia de un proceso de adsorción. Para llevar a cabo este análisis se utiliza una ecuación de Fick-Jacobs generalizada que tiene en cuenta la disminución del transporte por difusión debido a las irregularidades geométricas del poro y el efecto que la longitud de sus paredes tienen sobre la velocidad de adsorción. Para este análisis utilizamos poros en forma de cuña y poros cónicos, debido a la simplicidad del tratamiento y su importancia en la elaboración de un nuevo tipo de materiales artificiales. Hemos encontrado que el coeficiente de transferencia de masa, así como el factor de eficiencia de un material compuesto por este tipo de poros pueden ser mejorados o reducidos en una manera precisa y predecible usando una teoría de campo medio. Comparamos los resultados con los de los poros rectangulares y se discuten en detalle cómo la constricción y la inclinación del poro afectan el transporte eficaz a lo largo de una membrana compuesta por poros cónicos. Nuestro estudio concluye que la mejora o disminución del coeficiente de transferencia de masa o el factor de efectividad dependen de la tasa específica de adsorción, y por lo tanto, predice la forma en la cual los poros tienen que ser construidos para alcanzar una eficiencia específica del material.



4.1. Introducción

Los estudios de difusión de masa y la adsorción en diferentes geometrías han merecido una amplia atención debido a su importancia en una gran variedad de aplicaciones industriales y tecnológicas [4.5, 4.38, 4.3, 4.1, 4.2, 4.21]. Los aspectos más básicos de este tipo de procesos en reactores de geometrías simplificadas (como placas, esferas, cilindros, esferoides achatados) están bien documentados en los libros de texto, véase, por ejemplo, Refs. [4.8, 4.9]. En este caso, las velocidades de reacción de la partícula adsorbente se miden en promedio a lo largo de todo el volumen y, por lo tanto, la adsorción y difusión dependen de mediciones estadísticas o experimentales de la porosidad superficial y volumétrica [4.11]. Por otro lado, si uno está interesado en la relación de la eficiencia de la adsorción con la reacción en la pared de los poros, entonces es común el uso de simulaciones tipo Monte Carlo y dinámica molecular con el fin de relacionar la forma específica de las partículas que constituyen el poro con las probabilidades de la reacción, véase por ejemplo Refs. [4.33, 4.37, 4.17]. En ambos enfoques, la existencia de irregularidades geométricas y obstáculos en la forma del poro tiende a complicar la solución del problema y, en términos generales, a oscurecer la relación cuantitativa entre las propiedades geométricas de los poros y las propiedades macroscópicas de transporte químico [4.8].

En este trabajo, presentamos un tratamiento sistemático para el estudio del coeficiente de transferencia de masa y el factor de efectividad en una celda de poros que tiene en cuenta la geometría específica del espacio vacío. Por lo tanto, se presenta un estudio que se encuentra en línea media entre el estudio de las cantidades macroscópicas en la ingeniería de diseño de reactores y los estudios detallados de las estructuras moleculares de las partículas de gas y de superficie. En este trabajo se utiliza una teoría de campo medio con el fin de estudiar la adsorción de las partículas de un gas ideal cuando se difunden dentro de un poro en forma de cuña o en forma cónica incluyendo el caso en que sus paredes pueden adsorber partículas (Fig 4.1). Este estudio considera un solo poro por celda de tal manera que la relación entre el volumen de ambos es representativa de la porosidad y tortuosidad del material poroso. En esta forma los resultados para el transporte químico en este único poro se puede extender a una membrana compuesta por muchos poros similares. El esquema que utilizamos en este trabajo es el modelo de Fick-Jacobs generalizado que nos permite estudiar los procesos de difusión y adsorción en un poro en términos de su geometría específica [4.16]. Por lo tanto, la escala de longitud característica que considera este trabajo está en línea media entre la forma molecular de las partículas y la forma macroscópica del reactor.

Para nuestro estudio hemos escogido un material poroso compuesto por poros cónicos por dos razones principales. La primera razón tiene que ver con la gran importancia que

tiene esta geometría de poro en la elaboración de una nueva clase de materiales artificiales [4.13, 4.34, 4.12, 4.39, 4.22]. Este tipo de poros es una pieza fundamental en el desarrollo de nuevas e importantes aplicaciones que van desde la química a la fisiología [4.14, 4.35, 4.36, 4.4, 4.40, 4.18]. Por otra parte, el estudio de este tipo de poros representan un campo actual de la investigación cuando se combina con procesos tales como la condensación, la capilaridad y la histéresis [4.23, 4.10, 4.24, 4.41]. La segunda razón para la elección de estos poros es la simplicidad matemática en su tratamiento. Como veremos a continuación, la ecuación de Fick-Jacobs generalizada que utilizamos para el estudio de la difusión y adsorción en estos poros tienen soluciones analíticas para geometrías trapezoidales que nos permite calcular el factor de efectividad y el coeficiente transferencia de masa de una manera rigurosa. No obstante, hay que destacar que el modelo y la metodología empleada en este trabajo se pueden utilizar para estudiar geometrías más generales [4.16].

Dado que estamos interesados en la dependencia de la geometría del poro con cantidades macroscópicas, vamos a enfocar nuestro estudio en una celda que contiene un solo poro cónico. Consideraremos también poros donde la relación de aspecto entre la anchura del poro y su longitud nos permite utilizar esquemas de proyección como el modelo de Fick-Jacobs para la difusión [4.26]. En el límite cuando la velocidad convectiva es despreciable (un número muy bajo de Peclet), las propiedades de transporte pueden ser estudiadas utilizando un esquema de Fick-Jacobs generalizado [4.32, 4.31, 4.16]. Este esquema permite no sólo simplificar matemáticamente la descripción en términos de un balance de masa efectivo a lo largo de la dirección del poro, sino que, de manera más importante, nos permite incorporar explícitamente en la ecuación los aspectos geométricos relevantes relacionados con la forma del poro y la posición de los sitios activos de adsorción [4.16]. A diferencia de la ecuación original Fick-Jacobs, el modelo de Fick-Jacobs generalizado que utilizamos constituye una ecuación para la concentración de partículas en el interior del poro y, por lo tanto, es más fácil el relacionarlo con la reacción de adsorción que tiene lugar en las paredes de los poros .

Los perfiles de concentración obtenidos para estos sistemas en este capítulo han permitido calcular el flujo en la entrada del poro en un sistema de adsorción-difusión y, a su vez, encontrar la dependencia con la forma del poro de dos coeficientes importantes utilizados comúnmente en el diseño de reactores. El primero es el **coeficiente de transferencia de masa** que mide el aumento en el transporte difusivo a través de una membrana debido a la reacción química en la superficie [4.11, 4.9]. La segunda cantidad es el **factor de efectividad** que representa el cociente entre la cantidad de material que entra en el reactor y el material que se adsorbe [4.30, 4.7]. En ambos casos, nuestro estudio muestra la dependencia matemática de estas dos cantidades con las longitudes de entrada y salida del poro y, de manera más importante, cómo dependen dichas cantidades con la velocidad de reacción de

adsorción. Por lo tanto, este modelo nos permite realizar algunas afirmaciones concluyentes con respecto al diseño de los materiales con poros cónicos utilizados en los procesos de adsorción. En todo nuestro trabajo, estamos suponiendo que la reacción de adsorción química o la difusión interna dentro del poro son los pasos que limitan la velocidad del proceso general.

La organización de este trabajo es la siguiente. En la sección 4.2 hacemos una breve revisión de las hipótesis y alcances del esquema Fick-Jacobs generalizado que usamos. En esta parte se explica la relación del transporte difusivo con la anchura de los poros y su tortuosidad, así como la relación de la eficiencia de la adsorción con la longitud de las paredes de los poros. En la sección 4.3, fijamos la forma adimensional de esta ecuación y proponemos las definiciones apropiadas del coeficiente de transporte de masa y el factor de efectividad para sistemas compuestos de un solo poro. En la sección 4.4, se obtiene el coeficiente de transferencia de masa y el factor de efectividad para un poro rectangular que ilustra el comportamiento general de estas dos cantidades. Estos resultados servirán como piedra de toque cuando comparemos los resultados de geometrías más complejas. A continuación, en la sección 4.5 usamos el esquema de Fick-Jacobs generalizado con el fin de encontrar estas dos cantidades en poros trapezoidales. Además, se realizó un análisis matemático de los resultados obtenidos con el fin de ilustrar sus implicaciones geométricas. En la sección 4.6 discutimos brevemente el tratamiento para poros inclinadas de anchura constante que son difíciles de estudiar con el modelo presentado en la sección anterior. Por último, en la sección 4.7 se discuten los resultados, así como sus ventajas y alcances en el diseño de materiales.

Antes de continuar, hay que remarcar que en este trabajo nos ocuparemos de un problema bidimensional. Esto significa que estamos estudiando poros de forma cónica o de cuña después de promediar alguna coordenada, ver Fig. 4.1 para obtener más detalles. Esto se ha hecho para evitar complicaciones matemáticas innecesarias. Por lo tanto, como una nota, tenemos que recordar que las áreas se miden en centímetros y los volúmenes en cm^3 . Por ende, la concentración de partículas se da en mol/cm^3 .

4.2. Ecuación generalizada Fick-Jacobs para la adsorción

En esta sección se presenta un resumen del modelo de campo medio que vamos a utilizar en la descripción de la difusión y adsorción en los poros cónicos. Este es el esquema de Fick-Jacobs generalizado presentado en la Ref. [4.16] y en el capítulo anterior. En las siguientes líneas se presenta un breve resumen de sus hipótesis, deducción y la relación con nuestro problema.

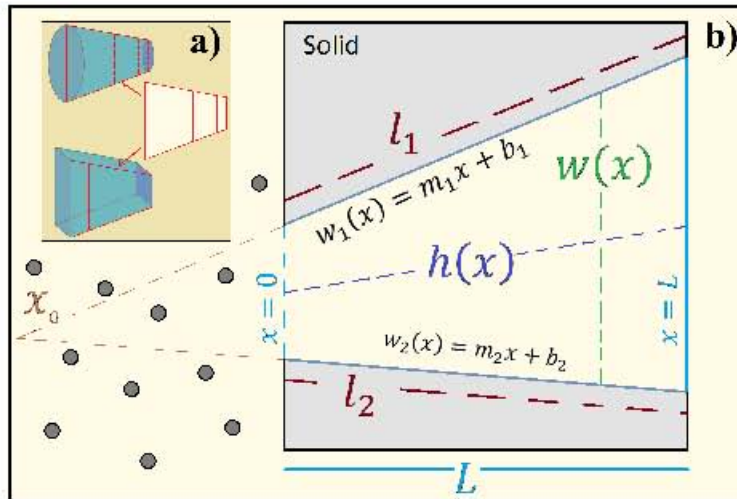


Figura 4.1: Geometría del poro. a) Sección de un poro cónico (arriba) y de un poro en forma de cuña (abajo). En el primer caso nuestro modelo es la proyección de la coordenada angular y , en el segundo caso, es la proyección a lo largo de la coordenada de profundidad. b) Geometría básica de un poro: ancho $w(x)$, línea media $h(x)$, funciones de forma de las paredes $w_1(x)$ y $w_2(x)$, longitud de las paredes l_1 y l_2 , y finalmente, la longitud de la membrana a lo largo de la dirección de transporte L . El punto donde el poro se cerraría si ambas líneas se continuaran es x_0 . La entrada de material ocurre en $x = 0$ y la salida está en $x = L$. Todas estas cantidades se pueden expresar en términos de las pendientes m_1 y m_2 y los y -interceptos b_1 y b_2 de las dos líneas. Ver Ecs. (4.5) y (4.6).

Vamos a empezar con cualquier fluido que cumple con la ecuación de difusión

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right), \quad (4.1)$$

donde D_0 es el coeficiente de difusión de las partículas en el fluido (en cm^2/s) en un sistema no-confinado. En un poro, este coeficiente de difusión tiene que ser modificado con el fin de incorporar el efecto del confinamiento. La reducción en la movilidad eficaz del fluido se cuantifica a través de un **coeficiente de difusión efectivo** $D_{FJ}(x)$ dependiente de la coordenada espacial. La forma particular de este coeficiente se ha deducido de diferentes maneras para diferentes geometrías de poro [4.42, 4.28, 4.15, 4.6, 4.25, 4.27]. En términos generales, este coeficiente depende de la anchura local del poro $w(x)$ y la posición de su línea media $h(x)$, véase Fig. 4.1.b. Algunos de estos ejemplos se discuten en la Ref. [4.27]. La expresión particular que vamos a utilizar en esta trabajo para este coeficiente de difusión se da en la Ref. [4.6]:

$$D_{FJ}(x) = \frac{D_0}{1 + h_x^2(x) + \frac{1}{12}w_x^2(x)}. \quad (4.2)$$

La elección de esta expresión en este capítulo obedece al balance de buenos resultados y su simplicidad algebraica que probamos en el capítulo pasado y en Ref. [4.16]. Expresiones más precisas para los coeficientes de difusión en los poros cónicos se discuten en la Ref. [4.26]. Como será evidente a continuación de las definiciones geométricas, véase la Fig. 4.1, este coeficiente de difusión efectivo establece cómo la constricción (proporcional a w_x^2) y la tortuosidad de los poros (cuantificó principalmente a través de h_x^2) reducen el transporte efectivo a lo largo de la coordenada longitudinal x .

Cuando las paredes de los poros son impermeables a la difusión y la longitud del poro es mucho mayor que su anchura, el promediar la Ec. (4.1) a lo largo de la dirección transversal (que identificamos como y) da lugar a la conocida ecuación de Fick-Jacobs [4.42]. Sin embargo, como en nuestro caso, cuando las paredes de los poros no son totalmente reflectantes, sino que las partículas se pueden unir a las paredes de los poros por adsorción, entonces el resultado de promediar a lo largo de y conduce a una ecuación de **Fick-Jacobs generalizado** [4.16]. Si la tasa de flujo en las paredes de los poros es $\vec{J}(\text{pared}) = R w(x) \hat{n}$, entonces la ecuación de Fick-Jacobs generalizada es:

$$\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial t}(x, t) = \frac{1}{\omega(x)} \frac{\partial}{\partial x} \left[D_{FJ}(x) \omega(x) \frac{\partial \mathcal{C}}{\partial x} \right] + \gamma(x) R. \quad (4.3)$$

En esta ecuación, $r = R w(x)$ es la velocidad de las partículas entrando a través de la pared (en $\text{mol}/\text{cm s}$) y $w(x)$ desempeña el papel de un coeficiente de partición que relaciona la tasa

volumétrica de reacción R con la tasa superficial de adsorción r . En los reactores químicos, estas tasas por lo general dependen de la concentración misma [4.16]. La concentración promedio de \mathcal{C} está relacionada con la concentración del original C que aparece en la Ec. (4.1) a través de la expresión

$$\mathcal{C}(x, t) = \frac{1}{w(x)} \int_{w(x)} C(x, y, t) dy. \quad (4.4)$$

Finalmente, el factor $\gamma(x)$ que aparece en la Ec. (4.3) es la densidad de longitud de la pared. Esto significa que cuando $\gamma(x)$ se integra a lo largo de la dirección longitudinal, el resultado es la longitud total de ambas paredes, $\int_0^L \gamma(x) dx = L_1 + L_2$, véase Fig. 4.1. En el caso particular de un poro rectangular esta integral tiene el valor mínimo de $2L$, esto es, dos veces la longitud del poro a lo largo de la coordenada longitudinal.

La Ec. (4.3) nos permite anticipar dos modificaciones importantes en el transporte químico debido al confinamiento dentro de poros trapezoidales (ya sea cónicos o en forma de cuña, dependiendo de la simetría de los sistemas) en comparación con el transporte en un poro rectangular. En el caso de la difusión, el transporte en un poro trapezoidal se reduce por la forma irregular de los poros por la relación D_{FJ}/D_0 . En contraste, la adsorción se ve aumentada por el hecho de que la longitud de las paredes es mayor en el poro trapezoidal por un factor de $\gamma/2$. Como veremos más adelante, este hecho tendrá consecuencias interesantes en el valor del módulo de Thiele del material.

Aunque el esquema de aproximación de la Ec. 4.3 representa una cierta pérdida de información respecto a la solución directa de la ecuación Ec. (4.1) (ya que sólo representa la dinámica de la concentración media a lo largo de la coordenada transversal), la proyección tiene ventajas importantes. La ventaja obvia es que el resultado del esquema proyectado es una ecuación unidimensional (Eq. (4.3) que puede resolverse más fácilmente que la ecuación de balance de masas bidimensional [Eq. (4.1)]. No obstante, el aspecto más importante del modelo proyectado es que introduce de manera explícita en la ecuación los **efectos entrópicos** debidos al confinamiento y, por lo tanto, se hace explícita la dependencia de los procesos de adsorción-difusión con la geometría del poro. Estos aspectos geométricos están estrechamente relacionados con la constricción y la inclinación del poro. Además, otra ventaja del esquema reducido es que introduce de forma natural las condiciones de frontera relacionadas con las paredes activas directamente en la ecuación, cambiando el problema heterogéneo de la solución de la Ec. (4.1) (con sus particulares condiciones de frontera en las paredes) en un problema homogéneo, Ec. (4.3) donde las dos únicas condiciones de frontera están relacionados con los extremos del poro [4.9]. Por lo tanto, este esquema nos ha permitido concentrarnos en las condiciones externas al material poroso que constituyen, por lo gene-

ral, las condiciones que se pueden controlar en el experimento. La validez de este modelo de Fick-Jacobs generalizado ha sido verificado por nosotros previamente para condiciones de equilibrio y no equilibrio, ver Ref. [4.16] y el capítulo anterior.

De acuerdo con este modelo, si se cumplen las hipótesis del modelo generalizado de Fick-Jacobs, uno puede estudiar los principales aspectos del transporte debido a la difusión y adsorción en términos de sólo cuatro magnitudes geométricas. En un poro bidimensional, si $w_1(x)$ y $w_2(x)$ son las funciones de forma que definen las paredes inferior y superior del poro, respectivamente, véase la figura 4.1, entonces estas cantidades geométricas son el ancho del poro, la línea media y la densidad de longitud de la pared definidas, respectivamente, por

$$w(x) = w_2(x) - w_1(x); \quad (4.5a)$$

$$h(x) = \frac{1}{2}[w_1(x) + w_2(x)]; \quad (4.5b)$$

$$\gamma(x) = \sqrt{1 + w_{1,x}^2} + \sqrt{1 + w_{2,x}^2}. \quad (4.5c)$$

Con estas propiedades geométricas, junto con el coeficiente de difusión efectivo $D_{FJ}(x)$ que se definió en la Ec. (4.2) y las condiciones de contorno en los dos extremos de los poros, se tiene entonces toda la información necesaria para el estudio de los procesos de difusión y adsorción en el esquema de Fick-Jacobs generalizada.

Las dos restricciones importantes en el uso de este esquema son 1) que las paredes de los poros deben ser funciones continuas y diferenciables, y 2) que la longitud del poro debe ser mayor que su anchura característica [4.16]. Vamos a suponer que estas dos hipótesis se cumplen para los poros estudiados en este trabajo y, por lo tanto, en lo sucesivo, para simplificar la notación, cambiaremos \mathcal{C} por C en la Ec. (4.3). Con fines ilustrativos, supondremos que la validez del régimen de Fick-Jacobs para la difusión en los poros cónicos estudiada en la Ref. [4.27] se puede extender a sistemas en los que adsorción tiene lugar. Esto es válido para sistemas en los que el tiempo característico de difusión a lo largo de x es menor que el tiempo característico de adsorción, véase [4.16]. En la sección 4.7 se discute brevemente el rango de aplicabilidad de nuestro modelo con algunos resultados preliminares de un trabajo futuro donde se compararán las soluciones numéricas de las Ecs. (4.1) y (4.3). En este capítulo nos centramos en el modelo solamente.

4.3. Definición del coeficiente de transferencia de masa y del factor de efectividad para un poro

En esta sección, vamos a proporcionar definiciones para el coeficiente de transferencia de masa y el factor de efectividad en sistemas de celdas compuestas de un solo poro. En estas definiciones hacemos hincapié en las propiedades internas de los poros, excluyendo los efectos de las porosidades volumétricos. Estas cantidades están relacionadas con la disposición de múltiples poros a lo largo de la membrana en todo el material y, por lo tanto, no se puede derivar de un análisis como el nuestro, donde sólo el interior del poro es relevante. Sin embargo, en este estudio, proporcionamos también el puente para relacionar estas propiedades intrínsecas del poro con las propiedades de las membranas en el siguiente capítulo. Para los efectos de este trabajo, el poro y la celda se suponen representativos de todo el material.

Consideremos un poro trapezoidal como la de la Fig. 4.1 definido por las funciones de forma

$$w_1(x) = m_1x + b_1, \quad (4.6a)$$

y

$$w_2(x) = m_2x + b_2. \quad (4.6b)$$

En este caso, usando las Ecs. (4.2) y (4.5), obtenemos que las cuatro cantidades geométricas relevantes para el transporte dentro del poro trapezoidal son:

$$w_\tau(x) = (m_2 - m_1)x + (b_2 - b_1); \quad (4.7a)$$

$$h_\tau(x) = \frac{(m_1 + m_2)x + (b_1 + b_2)}{2}; \quad (4.7b)$$

$$D_\tau = \frac{3D_0}{(3 + m_1^2 + m_2^2 + m_1m_2)}; \quad (4.7c)$$

$$\gamma_\tau = \sqrt{1 + m_1^2} + \sqrt{1 + m_2^2}, \quad (4.7d)$$

donde el subíndice τ indica que fueron calculados para poros trapezoidales (poros en forma de cuña o embudo). En estos poros, tanto γ_τ y D_τ no dependen de x . Cabe destacar que para b_1 y b_2 fijos, todos los parámetros geométricos pertinentes para el transporte se determinan exclusivamente por las pendientes m_1 y m_2 , ver Ec. (4.7). Esto hace que nuestros resultados sean muy adecuados para las comparaciones y las aplicaciones prácticas. Por lo tanto, la Ec. (4.3) puede escribirse como

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_\tau \frac{\partial C^2}{\partial x^2} + D_\tau \frac{d[\ln w(x)]}{dx} \frac{\partial C}{\partial x} + \gamma R(C, x). \quad (4.8)$$

En esta ecuación, el primer término en el lado derecho representa la difusión longitudinal. El último término representa la reacción por unidad de volumen. El segundo sumando en el centro es un término convectivo que resulta de la proyección en la dirección longitudinal [4.19]. La velocidad efectiva de este proceso es

$$v_{FJ} = -D_\tau \frac{d[\ln w_\tau(x)]}{dx}. \quad (4.9)$$

En los términos de la descripción reducida, esto significa que si una partícula se mueve en la dirección de anchura creciente, la velocidad de flujo promedio de las partículas tiene que disminuir. Esto no es un verdadero término de convección sino un término de corrección que resulta del procedimiento de proyección [4.19]. Para explicar este término hay que notar que, en equilibrio, hay más partículas en las regiones más amplias de los poros cuando se mide sólo a lo largo x . Sin embargo, en el sistema real, donde se ha alcanzado el estado de equilibrio, el número de partículas por unidad de volumen es el mismo. Desde un punto de vista termodinámico, esta diferencia de concentración reducida en algunas regiones se puede ver como un proceso de convección, una diferencia de energía potencial o una fuerza entrópica empujando las partículas de las regiones estrechas del poro [4.42, 4.29].

Con el fin de analizar el coeficiente de transferencia de masa y el factor de efectividad, es necesario resolver la Ec. (4.8) con las condiciones de contorno adecuadas en las terminales del poro en el caso estacionario. Esto se hará en las Secciones 4.4 y 4.5 para los poros rectangulares y trapezoidales, respectivamente. En ambas definiciones, la longitud longitudinal del poro se toma como L y la entrada de material se produce en $x = 0$, véase Fig. 4.1.

En primer lugar, definimos el **coeficiente de transferencia de masa** k como la constante de proporcionalidad entre el flujo en la entrada y la diferencia de concentración entre los dos extremos del poro [4.9]. Por lo tanto, si $C(0) = C_0$ y $C(L) = 0$ son las condiciones de frontera en ambas terminales del poro, se tiene

$$J(x = 0) = k(C_0 - 0), \quad (4.10)$$

donde k tiene unidades de unidades de velocidad (cm/s) y $J(x = 0)$ es el flujo en la entrada. Si no se produce la adsorción dentro del poro, este coeficiente tiene el valor de referencia de $k_0 = D_0/L$ para los poros rectangulares [4.9].

Cuando uno está interesado en la eficiencia de adsorción en el interior de un material poroso este suele someterse a condiciones de saturación. Una forma de hacer esto en materiales tipo membrana es cerrar los poros por un extremo y medir la cantidad adsorbida [4.11]. En

este caso, tenemos que resolver la Ec. (4.8) usando $C(0) = C_0$ y $J(x = L) = 0$. La primera condición se refiere a la concentración fija en la entrada C_0 , y la segunda condición se refiere al flujo nulo en la derecha del poro. En esta situación, una medida práctica del proceso de adsorción es el **factor de efectividad** η . Este coeficiente se define como el cociente entre la cantidad de masa a la entrada del poro en comparación con la masa que se adsorbería si todo el interior del poro fuera expuesto a la concentración externa, esto es, a la concentración en su superficie [4.11]. En otras palabras, y recordando que sólo estamos tratando con el caso bidimensional, tenemos

$$\eta = \frac{\text{Flujo en la entrada} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s cm}} \right] \cdot \text{Área en la entrada} [\text{cm}]}{\text{Reacción por volumen} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s cm}^2} \right] \cdot \text{Volumen del poro} [\text{cm}^2]}. \quad (4.11)$$

Debemos subrayar de nuevo que en las definiciones del coeficiente de transferencia de masa y del factor de efectividad proporcionadas en este capítulo, sólo el interior del poro se tiene en cuenta. Con el fin de extender este estudio a toda la membrana, las tasa volumétricas de reacción tiene que ser multiplicada por la porosidad volumétrica ϵ_V y el flujo a la entrada tiene que ser multiplicado por la porosidad de la superficie externa de ϵ_S , vea [4.11]. Estos factores dependen de la disposición de múltiples poros.

Con el fin de calcular el coeficiente de transferencia de masa y el factor de eficiencia definidos en Ecs. (4.10) y (4.11), respectivamente, es necesario encontrar el flujo en la entrada. Esto se hace mediante el cálculo de los perfiles de concentración estacionarias con las condiciones de contorno apropiadas para la Ec. (4.3), y luego calcular su derivada en $x = 0$ a la entrada del poro. Esto es

$$J(x = 0) = -D_\tau \frac{\partial C}{\partial x}(x = 0). \quad (4.12)$$

En esta ecuación para el flujo en $x = 0$ hemos supuesto que el número de Peclet en la entrada del poro es lo suficientemente pequeño. En otras palabras, estamos asumiendo que la entrada de material se determina básicamente por el ancho del poro y su inclinación y no se ve afectada de manera significativa por una resistencia externa hacia la membrana. Este supuesto es válido para el caso en que la resistencia interna de la membrana es superior a la resistencia externa de la celda, véase Ref. [4.9].

Una vez consideradas estas hipótesis, es posible estudiar las soluciones de la Ec. (4.8) para alguna reacción que se produzca en las paredes del poro. Con fines ilustrativos, vamos a estudiar la reacción lineal

$$R = -\kappa C, \quad (4.13)$$

donde κ es la **constante de velocidad de adsorción** y tiene unidades de 1/s. La importancia del modelo de Fick-Jacobs generalizado presentado en la Ref. [4.16] radica en que nos permite relacionar la información de la reacción volumétrica con la tasa local de reacción en la superficie del poro $r = -\kappa w(x) C$ (en mol / cm s) y donde queda claro el papel de $w(x)$ como constante de partición [4.16].

Una vez reunidos todos estos elementos, es posible establecer el modelo para este sistema de reacción particular, sobre la base de la Ec. (4.8). Con el fin de simplificar la descripción y hacer énfasis en las cantidades físicas relevantes, definimos las variables adimensionales $Z = C/C_0$, y $u = x/L$ como la concentración no dimensional y la distancia, respectivamente. Utilizando estas definiciones, y sustituyendo la Ec. (4.13) en Ec. (4.8), la ecuación de Fick-Jacobs generalizada para el caso estacionario en términos de variables adimensionales es

$$\frac{\partial^2 Z}{du^2} + \frac{1}{u - u_0} \frac{\partial Z}{\partial u} + \phi Z = 0, \quad (4.14)$$

En esta ecuación, sólo dos coeficientes determinan todas las soluciones. En primer lugar, tenemos un **módulo de Thiele generalizado**

$$\phi_\tau = \sqrt{\frac{\gamma_\tau \kappa L^2}{D_\tau}}. \quad (4.15)$$

Éste representa el cociente entre el tiempo característico de reacción y el de la difusión [4.9]. Como veremos más adelante, este cociente es siempre mayor en un poro trapezoidal que en un poro rectangular, dando como resultado una absorción más eficiente en las paredes. La segunda cantidad importante en la Ec. (4.14) está dada por

$$u_0 = \frac{x_0}{L}, \quad (4.16)$$

que es un factor geométrico que determina la forma específica de los poros. u_0 indica cómo los tamaños de los dos extremos de los poros son diferentes. Para explicar esto, nótese que x_0 se refiere al punto geométrico, donde el poro trapezoidal se cerraría si ambas rectas se continuasen, véase la Fig. 4.1. Para $|x_0| \rightarrow \infty$ el poro tiende a ser rectangular. Por $x_0 \rightarrow 1$ por la derecha o $x_0 \rightarrow 0$ por la izquierda, el poro tiende a ser mucho más estrecho en el lado respectivo que en el otro. Por lo tanto, como el poro no se puede cerrar en la entrada, los valores permitidos de este parámetro son $u_0 \in (-\infty, 0) \cup (1, +\infty)$, es decir, u_0 yace fuera del dominio de la solución $0 \leq u \leq 1$. Esta discusión será más clara en los ejemplos numéricos.

En las dos secciones siguientes, vamos a resolver la Ec. (4.14) para las dos condiciones de contorno mencionadas antes, primero para un poro rectangular en la Sección 4.4 y luego para una geometría trapezoidal en la Sección 4.5.

4.4. Poros rectangulares

En primer lugar se analiza el procedimiento general para obtener el coeficiente de transferencia de masa y el factor de efectividad de un poro de ancho constante w_0 y longitud L . Para estos poros rectangulares $w_1 = 0$ y $w_2 = w_0 = cte$. Usando las Ecs. (4.2) y (4.5), tenemos $w(x) = w_0$, $h(x) = 0$, $\gamma(x) = 2$ y $D_{FJ}(x) = D_0$. Sustituyendo estos valores en la Ec. (4.14) tenemos

$$\frac{dZ_s^2}{du^2} - \phi_s^2 Z_s = 0, \quad (4.17)$$

donde el módulo de Thiele de referencia ϕ_s para un poro rectangular es

$$\phi_s = \sqrt{\frac{2\kappa L^2}{D_0}}. \quad (4.18)$$

En las dos últimas ecuaciones, se ha utilizado el subíndice s con el fin de destacar el hecho de que estos resultados son para el poro cilíndrico recto. Observe que en este caso el coeficiente de difusión efectivo es el mismo que el molecular y que γ tiene el valor mínimo de 2 como se ha explicado antes.

4.4.1. Coeficiente de transferencia de masa

En este caso de una membrana, las condiciones de contorno tipo Dirichlet para Eq (4.17) son

$$Z(0) = 1, \quad Z(1) = 0. \quad (4.19)$$

Esto da el resultado

$$Z(u) = \frac{\sinh[\phi_s(1-u)]}{\sinh \phi_s}. \quad (4.20)$$

Algunos perfiles de concentración para estas condiciones de contorno se representan en la parte superior de la Fig. 4.2. Como de costumbre, a fin de encontrar el coeficiente de transferencia de masa, uno vuelve a las variables originales y calcula el flujo neto a la entrada de acuerdo con Eq. (4.12). El resultado se compara con la definición de la Ec. (4.10) dando como resultado un coeficiente de transferencia de masa para un poro rectangular dado por

$$\frac{k_s}{k_0} = \phi_s \coth \phi_s. \quad (4.21)$$

Esta ecuación predice que el coeficiente de transferencia de masa en presencia de una reacción

de adsorción, k_s , es mayor que el coeficiente de transferencia de masa en ausencia de adsorción, $k_0 = D_0/L$. Este resultado está de acuerdo con la definición convencional del coeficiente de transferencia de masa de partículas reactivas, ver Ref. [4.9].

4.4.2. Factor de efectividad

Con el fin de calcular el factor de efectividad, necesitamos ahora calcular el área expuesta y el volumen interno del poro. El área en la entrada es $A_S = w(0)$ y el volumen total del interior es $V_s = L w_0$. Además, tenemos que la tasa volumétrica de reacción a la entrada es simplemente la tasa interna evaluada en C_0 . En este caso, a partir de la Ec. (4.11) tenemos

$$\eta_s = \frac{J(x=0) \cdot w_0}{2\kappa C_0 \cdot L w_0}. \quad (4.22)$$

El perfil de concentración se obtiene mediante la resolución de Ec. (4.17) pero con las condiciones de contorno de un poro cerrado a la derecha. Esto es

$$Z(0) = 1 \quad Z'(1) = 0. \quad (4.23)$$

En este caso, la solución es

$$Z(u) = \frac{\cosh[\phi_s(1-u)]}{\cosh \phi_s}. \quad (4.24)$$

Después de calcular el flujo con Ec. (4.12) y sustituyendo en Ec. (4.22,) el factor de efectividad de un poro rectangular es

$$\eta_s = \frac{1}{\phi_s} \tanh \phi_s. \quad (4.25)$$

La última ecuación predice que el factor de efectividad se reduce cuando la velocidad de reacción en las paredes aumenta. Por lo tanto, nuestra definición del factor de efectividad de un poro también está de acuerdo con la definición dada para partículas reactivas, ver Ref. [4.11].

En las Ecs. (4.21) y (4.25) hemos encontrado los valores de referencia de dos coeficientes importantes en el estudio de reactores catalíticos para poros rectangulares. En la siguiente sección, vamos a cambiar esta geometría básica para incluir también materiales porosos formados por poros cónicos.

4.5. Solución exacta para poros trapezoidales

En la primera parte de esta sección ilustraremos cómo la presencia de un embudo o un cuello de botella afecta al transporte dentro de un material poroso. En particular, consideraremos el cambio en el módulo de Thiele efectivo. En la segunda parte de esta sección encontraremos cómo cambian el coeficiente de transferencia de masa y el factor de efectividad debido a la irregularidad del poro.

La primera diferencia principal entre el transporte en un poro trapezoidal y un poro rectangular está en el valor del **módulo de Thiele efectivo**. El módulo de Thiele general de un poro trapezoidal, ver Ec. (4.15), puede relacionarse con el módulo de Thiele de un poro rectangular, ver la Ec. (4.18), por medio del módulo de Thiele normalizado

$$\Phi_\tau \equiv \frac{\phi_\tau}{\phi_s} = \sqrt{\frac{D_0}{D_\tau}} \sqrt{\frac{\gamma_t}{2}}, \quad (4.26)$$

Esta ecuación hace hincapié en que el módulo de Thiele de un poro trapezoidal es mayor que el módulo de Thiele de un poro rectangular, ya que $\gamma_\tau \geq 2$ y $D_\tau \leq D_0$. En términos físicos, esto significa que la velocidad de reacción química eficaz se ve aumentada por el aumento de la pared efectiva en un poro trapezoidal, así como por la reducción en el transporte difusivo efectivo debido a la irregularidad de la forma de los poros. En consecuencia, el módulo de Thiele es más grande en los poros trapezoidales que en los rectangulares, siempre que ambos tengan la misma longitud L .

Esta afirmación acerca de los poros trapezoidales se puede ampliar con el fin de comprender los efectos locales de la forma del poro en geometrías más complejas. Como cualquier geometría de los poros puede ser vista como una serie de secciones trapezoidales, se puede concluir que la presencia de embudos o cuellos de botella en el interior de un poro irregular mejoran la eficiencia del proceso de adsorción. Con el fin de poner esta afirmación en términos de cantidades geométricas, utilizamos que cualquier geometría en una sección pequeña del poro se puede ver como una forma trapezoidal. En este caso, podemos convertir las variables originales que involucran los interceptos y pendientes de las rectas de poros cónicos en variables que involucren el ancho $w(x)$ y la línea media $h(x)$ del poro en las Ecs. (4.7). Sustituyendo esta aproximación en (4.26), y escribiendo esta ecuación en términos de la anchura y la línea media de (4.5), la última ecuación para el módulo de Thiele efectivo se puede escribir como

$$\Phi(x) = \left[1 + \frac{3}{4}h_x^2(x) + \frac{5}{48}w_x^2(x) + \dots \right], \quad (4.27)$$

donde hemos ignorado términos de orden cuatro en las derivadas. Esta expresión es válida

para cualquier sección de poro donde w_x y h_x no varían mucho de cero. Esta ecuación significa que la relación entre el tiempo característico de la reacción y el de difusión en el interior de un poro irregular se ve afectada localmente por la tortuosidad local o la inclinación del poro [medido principalmente a través de la derivada de $h(x)$] y sólo ligeramente por la constricción de los poros [medido por el derivado de $w(x)$].

4.5.1. Coeficiente de transferencia de masa de un poro trapezoidal

La solución a la Ec. (4.14) con las condiciones de contorno indicadas en la Eq. (4.19) puede ser obtenida con *Mathematica* en términos de funciones de Bessel modificadas de la primera clase, y la función de Bessel de segunda especie, I_0 y Y_0 , respectivamente. La forma funcional de la solución es

$$Z(u) = \frac{I_0[-\phi_\tau(u_0 - u)]Y_0[i\phi_\tau(u_0 - 1)] - I_0[\phi_\tau(u_0 - 1)]Y_0[i\phi_\tau(u_0 - u)]}{I_0[\phi_\tau u_0]Y_0[i\phi_\tau(u_0 - 1)] - I_0[\phi_\tau(u_0 - 1)]Y_0[i\phi_\tau u_0]}. \quad (4.28)$$

En esta expresión, $i = \sqrt{-1}$ es el número imaginario. Volviendo esta solución a las variables originales, se calcula el flujo de la Ec. (4.12) y, comparando el resultado con la definición del coeficiente de transferencia de masa en Ec. (4.10), tenemos

$$\frac{k_\tau}{k_0} = \frac{D_\tau}{D_0} \phi_\tau f_D(\phi_\tau). \quad (4.29)$$

donde $f_D(\phi, u_0)$ es

$$f_D(\phi, u_0) = -\frac{I_1[-\phi_\tau u_0]Y_0[i\phi_\tau(u_0 - 1)] - I_0[\phi_\tau(u_0 - 1)]Y_1[i\phi_\tau u_0]}{I_0[\phi_\tau u_0]Y_0[i\phi_\tau(u_0 - 1)] - I_0[\phi_\tau(u_0 - 1)]Y_0[i\phi_\tau u_0]}. \quad (4.30)$$

El subíndice D remarca el hecho de que esta diferencia de concentración a la entrada depende de las condiciones de contorno de Dirichlet para la membrana.

La Ec. (4.29) especifica cómo el coeficiente de transferencia de masa depende de la forma del poro trapezoidal y del módulo de Thiele del sistema. Dado que este parámetro depende, a su vez, de la geometría del poro, en las siguientes líneas se presenta un estudio de este coeficiente centrado en la relación de k_τ con las pendientes de las paredes del poro, m_1 y m_2 y con la velocidad de adsorción κ . Por ello, de aquí en adelante, fijamos los valores del coeficiente de difusión $D_0 = 1 \text{ cm}^2/\text{s}$, el tamaño de la entrada $w(0) = b_2 - b_1 = 1 \text{ cm}$ y la longitud $L = 2 \text{ cm}$, a menos que se indique expresamente lo contrario.

En la Fig. 4.3, mostramos las curvas de contorno del coeficiente de transferencia de masa en términos de las pendientes m_1 y m_2 . Con el fin de hacer de esta figura, tenemos que volver

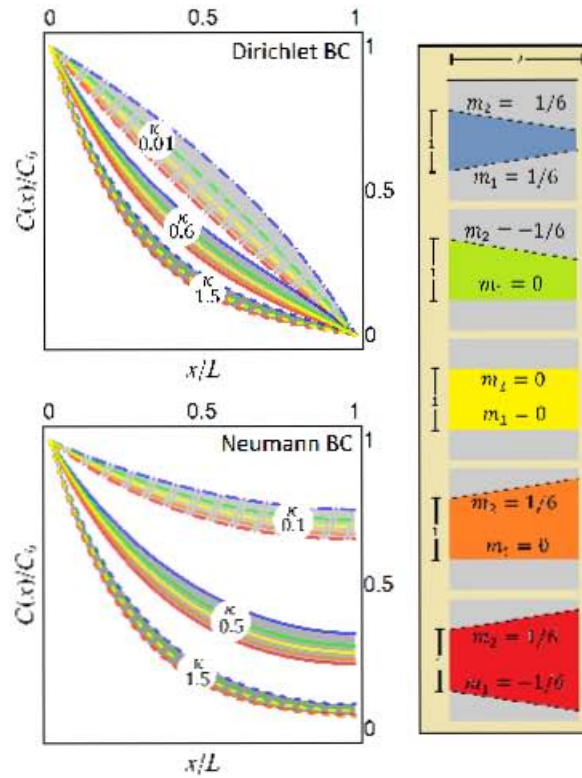


Figura 4.2: Perfiles de concentración del modelo generalizado de Fick-Jacobs, Ec. (4.14) usando las condiciones de frontera Dirichlet (arriba) y Neumann (abajo) de las Ecs. (4.19) y (4.23), respectivamente. El color de las soluciones estacionarias corresponde a los cinco poros de la derecha. Cada grupo de soluciones corresponde a algún valor de κ indicado dentro del círculo.

a las definiciones de los parámetros adimensionales u_0, ϕ_τ a sus expresiones en términos de D_τ y γ_τ usando (4.15) y, a continuación, a las funciones geométricas en la Ec. (4.6) usando las Ecs. (4.7).

Para los valores de $w(0)$ y L que hemos fijado, las curvas de nivel graficadas en términos de las pendientes de los poros presenta varias regiones características. La línea azul discontinua representa a los poros simétricos ($m_2 = -m_1$). Evidentemente, todos los valores del factor de efectividad y del coeficiente de transferencia de masa son simétricos respecto a esta línea. Puesto que los poros no pueden estar cerrados en la entrada, hay una zona restringida delimitada por $m_2 \geq m_1 - w(0)/L$ que se representa en color marrón. No pueden existir poros por debajo de esta línea. Por último, la línea de $m_2 = m_1$ corresponden a los poros inclinadas de anchura constante. Un caso particular de esta línea es el origen $m_2 = m_1 = 1$ que corresponden al poro rectangular. Como hemos anticipado antes, esta línea y su vecindad corresponden a las soluciones del modelo con $u_0 \rightarrow \infty$ y, por lo tanto, tiene que ser estudiados por separado. Esto se hará en la sección 4.6.

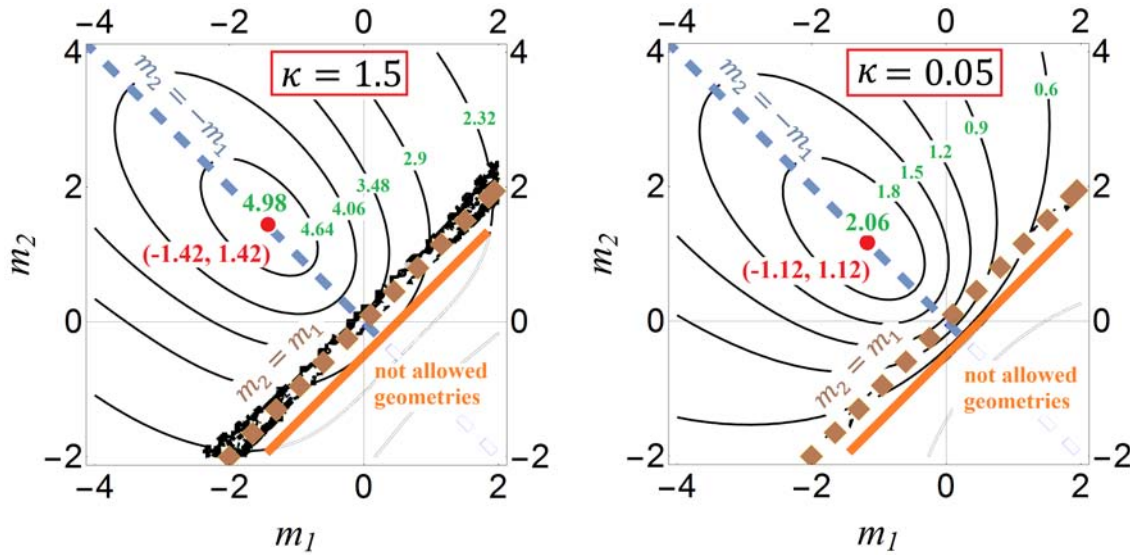


Figura 4.3: Gráfico de curvas de nivel del coeficiente de transferencia de masa normalizado k_τ/k_0 definido en Ec. (4.29) en función de la geometría del poro. m_1 y m_2 representan las pendientes de las paredes del poro. El ancho de la entrada $w(0) = 1$ y la longitud del poro $L = 2$ son fijas, ver Fig. 4.1. En verde se presenta el valor de algunas curvas de nivel. El punto en rojo marca el lugar donde el coeficiente de transferencia de masa es máximo. La parte inferior a la línea naranja establece el límite con las geometrías no permitidas. La línea de color café marca los poros puramente inclinados y donde estas soluciones no son confiables. Para esta región de inestabilidad es mejor usar la aproximación hecha en la sección 4.6. En esta figura se representan dos gráficos del coeficiente de transferencia de masa para dos distintos valores de la velocidad de reacción $\kappa = 1.5$ and 0.05 , en el lado izquierdo y derecho, respectivamente.

La Fig. 4.3 establece cómo el coeficiente de transferencia de masa se ve afectada por la forma de los poros. En particular, la Fig. 4.3 muestra que hay un valor específico de m_1 y m_2 donde el coeficiente de transferencia de masa es máximo. Este punto (trazado en rojo en la Fig 4.3) se encuentra en la línea de simetría $m_2 = -m_1$. Para todos los casos de κ , el valor óptimo de m_2 es positivo, lo que confirma que un poro que es más estrecho en la entrada optimiza el transporte difusivo. Esto es debido al hecho de que los poros con geometría inversa (es decir, el extremo de la salida más estrecho) tienden a acumular material. Esta afirmación se corrobora en la Fig. 4.4 donde el coeficiente de transferencia de masa se representa como una función de la tasa de adsorción κ para cuatro poros simétricos. En esta gráfica es evidente que el coeficiente de transferencia de masa aumenta con κ . Por lo tanto, la transferencia de masa puede ser aumentada o disminuida mediante la selección de un poro cuyas paredes tienen pendientes de un valor muy específico.

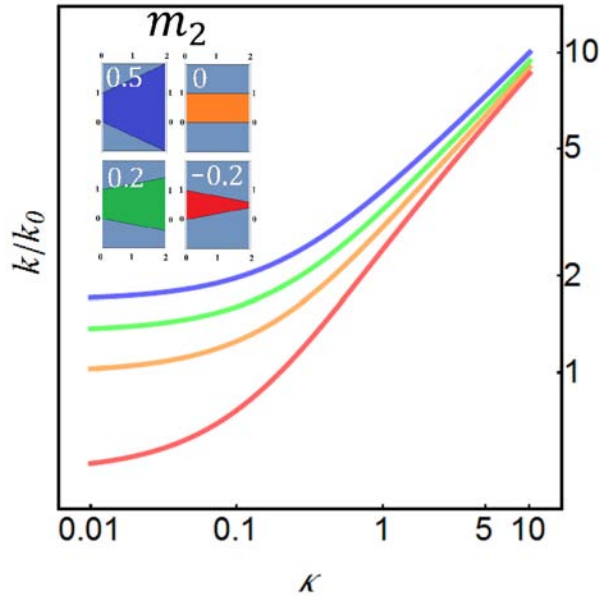


Figura 4.4: Coeficiente de transferencia de masa definido en Ec. (4.29) como función de la velocidad de adsorción κ para cuatro poros simétricos ($m_2 = -m_1$) dibujados en recuadro. El valor de la pendiente m_2 en Ecs. (4.6) es mostrado.

A partir de la comparación de los dos curvas de contorno en la Fig. 4.3, está claro que la dependencia geométrica del coeficiente de transferencia de masa depende, a su vez, de la velocidad de reacción κ . Con el fin de estudiar esta dependencia, en la Fig. 4.5, representamos gráficamente el valor de la pendiente de poro más eficiente para transferir masa en función de la velocidad de reacción κ . En otras palabras, para cada valor de κ , encontramos el poro óptimo para la transferencia de masa en función de la pendiente $m_2 = -m_1$. Como se puede ver de la Fig. 4.5, para todo el rango de los valores de κ , la optimización de la transferencia

de masa se produce para poros entre $45,8^\circ$ y $55,7^\circ$. Estos resultados son válidos para poros cuya relación de aspecto entre entrada y largo es $w(0)/L = 1/2$. Sin embargo, resultados similares se obtienen cuando se cambia la longitud del poro, por ejemplo a $L = 3$, entonces $w(0)/L = 1/3$. En este caso los resultados (no mostrados) son del todo similares resultando en pendientes óptimas entre 46° y $56,5^\circ$. La diferencia principal es que el ángulo máximo se alcanza a un valor menor de κ cuando $L = 3$ que cuando $L = 2$. El recuadro de la Fig. 4.5 muestra la comparación entre la transferencia de masa de un poro rectangular en la Ec (4.21) con la transferencia de masa que resulta de utilizar el poro más eficiente para cada valor de la velocidad de reacción κ . Como se puede ver, la transferencia de masa se puede mejorar de manera significativa mediante el uso de poros trapezoidales que son más estrechos en la entrada.

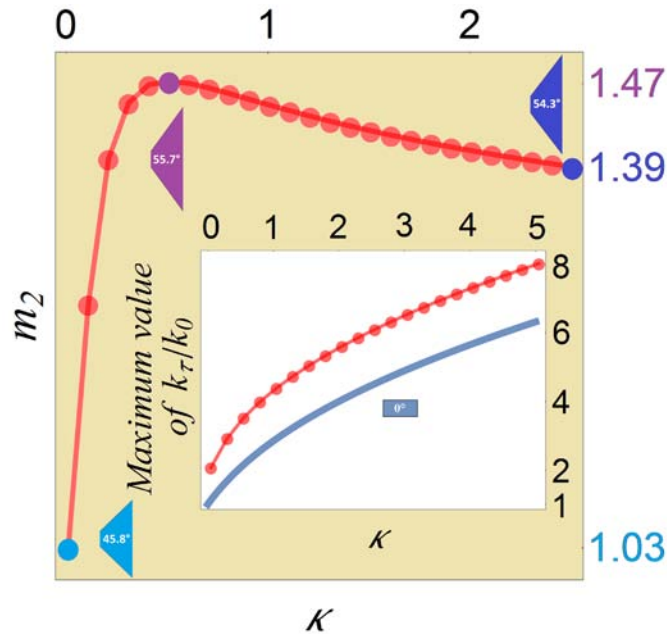


Figura 4.5: Pendiente del poro simétrico que optimiza el valor del coeficiente de transferencia de masa como función de la velocidad de adsorción κ . En el recuadro, se grafica el coeficiente de transferencia de masa obtenido de usar el poro más eficiente para cada valor de κ en la Ec. (4.29) (marcadores rojos). Se compara con el que se obtendría de usar un poro rectangular, usando la Ec. (4.21) (línea azul sólida).

4.5.2. Factor de efectividad

En el caso del poro trapezoidal definido en las Eqs. (4.7), el área de la entrada es de $A = w(0) = b_2 - b_1$ y el volumen del poro es de $V_\tau = L \left[(m_2 - m_1) \frac{L}{2} + (b_1 - b_1) \right]$. En este caso, el cociente entre el área de entrada y el volumen interior de poro que aparece en la

definición de factor de efectividad, Ec. (4.11), puede escribirse en términos de u_0 definido en la Ec. (4.16) como

$$\frac{\text{área de entrada}}{\text{volumen de la celda}} = \frac{1}{L} \left[1 - \frac{1}{2u_0} \right]^{-1}. \quad (4.31)$$

Ahora, calculamos la solución de (4.14) cuando las condiciones de contorno son aquellas de la Ec. (4.23). En este caso, la solución para la concentración adimensional es

$$Z(u) = \frac{iI_0[-\phi_\tau(u_0 - u)]Y_1[i\phi_\tau(u_0 - 1)] + I_1[\phi_\tau(u_0 - 1)]Y_0[i\phi_\tau(u_0 - u)]}{iI_0[\phi_\tau u_0]Y_1[i\phi_\tau(u_0 - 1)] + I_1[\phi_\tau(u_0 - 1)]Y_0[i\phi_\tau u_0]}. \quad (4.32)$$

Algunos perfiles de concentración se representan en la parte inferior de la Fig. 4.2. Calculando el flujo de esta solución de acuerdo a la Ec. (4.12), y sustituyendo la última ecuación en Ec. (4.15), tenemos que el factor de efectividad de un poro trapezoidal es

$$\eta_\tau = \frac{1}{\phi_\tau} f_N(\phi_\tau, u_0) \left[1 - \frac{1}{2u_0} \right]^{-1}, \quad (4.33)$$

donde $f_N(\phi, u_0)$ es

$$f_N(\phi, u_0) = \frac{I_1[-\phi_\tau u_0]Y_1[i\phi_\tau(u_0 - 1)] - I_1[\phi_\tau(u_0 - 1)]Y_1[i\phi_\tau u_0]}{I_1[\phi_\tau u_0]Y_1[i\phi_\tau(u_0 - 1)] + iI_1[-\phi_\tau(u_0 - 1)]Y_0[i\phi_\tau u_0]}. \quad (4.34)$$

El subíndice N en este término hace hincapié en que esta solución de la Ec. (4.14) se calcula mediante el uso de condiciones de contorno tipo Neumann a la derecha que corresponden al flujo nulo.

Eq. (4.33) establece el factor de efectividad para los poros trapezoidales en términos de la geometría del poro y el módulo de Thiele generalizado. De la comparación entre las Eqs. (4.25) y (4.33), se puede deducir que la adsorción en el interior de un poro irregular puede ser reducida o aumentada de acuerdo con las longitudes relativas de la entrada y salida de los poros. Para entender esta conexión, en las próximas líneas se presenta un estudio centrado en la dependencia geométrica de este parámetro con las pendientes de los poros. Esto se lleva a cabo en líneas similares al estudio del coeficiente de transferencia de masa en el apartado anterior.

Por lo tanto, de la misma manera que en la Fig. 4.3, con el fin de hacer el gráfico de contorno del factor de efectividad en la Eq. (4.33), cambiamos los valores de u_0 y ϕ_τ en función de las magnitudes geométricas relacionadas con la forma de los poros. Los resultados para dos valores diferentes de velocidad de reacción κ se representan en la Fig. 4.6. Como se puede ver en este gráfico de contorno, el factor de efectividad aumenta a medida que el poro

se hace más estrecho en la salida, es decir, para valores bajos de m_2 y m_1 . Para expresar esta dependencia de una manera más clara, en la Fig. 4.7, representamos gráficamente el factor de efectividad para cuatro poros simétricos que aparecen en el recuadro Ec. (4.33). Como se puede deducir de esta figura, el factor de efectividad en los poros puede ser disminuido o aumentado dependiendo de la relación específica entre la longitud de la entrada de los poros, $w(0)$, y la salida, $w(L)$. Esto confirma que cuando la boca del poro es más ancha que la salida, se incrementa la eficiencia.

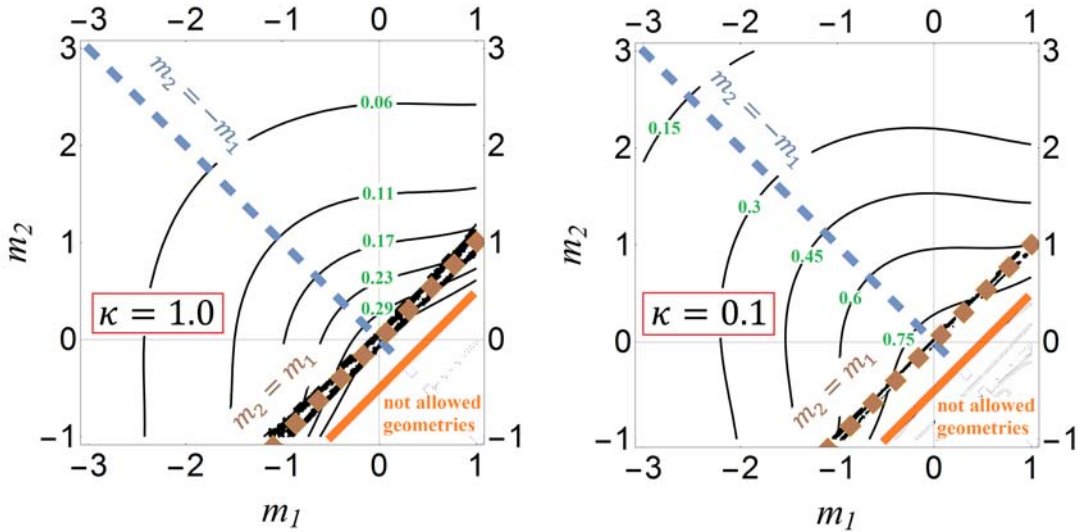


Figura 4.6: Gráfico de contorno del factor de efectividad η_τ definido en Ec. (4.33) en función de las pendientes del poro m_1 y m_2 . Las indicaciones son las mismas que en la Fig. 4.3. Esta figura presenta dos gráficos de contorno correspondientes a dos valores para la velocidad de reacción $\kappa = 1.0$ y 0.1 , del lado izquierdo y derecho, respectivamente.

En vista de estos resultados, podemos concluir que los poros en forma de embudo como el rojo en la Fig. 4.7 parecen ser las geometrías apropiadas para maximizar la cantidad de material adsorbido en un material poroso compuesto de poros cónicos. Justificamos esta afirmación en términos de dos observaciones. En primer lugar, porque, como hemos demostrado, la tasa efectiva de adsorción en el interior del poro es mayor en una geometría de embudo que en un poro rectangular debido al aumento del área efectiva de adsorción. En segundo lugar, como se puede ver de los sistemas de celdas esbozadas dentro de la Fig 4.7, la relación entre el área/volumen del poro rojo es mayor que, por ejemplo, en el poro azul, y por lo tanto, una serie de poros similares se puede disponer en forma más compacta a lo largo de una membrana. Recuerde que el tamaño de la entrada fue fijado. Esta disposición optimiza el área superficial externa eficaz (proporcional a ϵ_S), así como el área activa en el interior del poro (proporcional a ϵ_V).

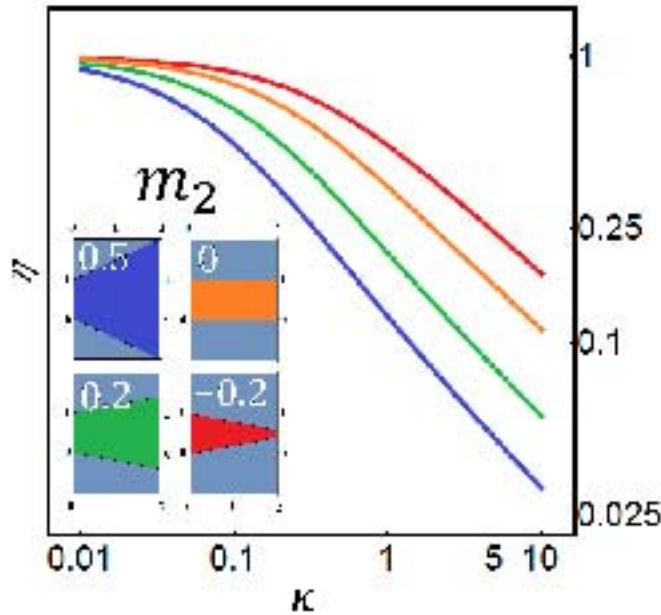


Figura 4.7: Factor de efectividad en Ec. (4.33) como función de la velocidad de adsorción κ para cuatro poros simétricos ($m_2 = -m_1$) dibujadas en el recuadro. El valor de la pendiente m_2 en Ecs. (4.6) es mostrado.

En resumen, en esta sección hemos proporcionado un modelo aproximado capaz de describir el comportamiento general del coeficiente de transferencia de masa y del factor de efectividad en términos de la forma de poro para la mayoría de los posibles geometrías de poros trapezoidales. Sin embargo, como hemos anticipado, el modelo presentado en esta sección no es apropiado para el estudio de los poros inclinados de anchura constante. Esta falla del modelo puede verse como líneas negras en los gráficos de contorno de las Figs. 4.3 y 4.6. Por completez, en el siguiente apartado se procede a realizar una ampliación de nuestro modelo con el fin de incluir a estos poros representadas en el recuadro de la Fig. 4.8.

4.6. Aproximación de poros inclinadas de anchura constante

Un aspecto limitante sobre las soluciones analíticas de las Ecs. (4.28) y (4.32) en la ecuación general de Fick-Jacobs para poros trapezoidales dadas en la Eq. (4.14) es de carácter matemático. Como se puede ver en las Figs. 4.3 y 4.6, cerca de la línea $m_2 = m_1$ hay una zona de rápida variabilidad que se ve en las figuras como regiones negras. Este error en las soluciones se debe a la utilización de funciones de Bessel cerca del punto singular u_0 . Por

lo tanto, para los poros inclinados ($m_2 = m_1$) los valores de los coeficientes de transferencia de masa y factor de eficacia encontrados en las Ecs. (4.29) y (4.33), y representados en las Figs. 4.3 y 4.6, respectivamente, conducen a resultados poco fiables. Desde un punto de vista matemático, esto es debido al hecho de que los poros inclinados de anchura constante se obtienen como el límite de $|u_0| \rightarrow \infty$. Por lo tanto, para la región de los poros cilíndricos donde $m_2 \approx m_1$ (incluyendo el poro rectangular estudiado por separado en la sección 4.4) es mejor utilizar algún modelo aproximado como el que se presenta en esta sección.

Para este tipo de poros, en lugar de resolver directamente (4.14) vamos a utilizar que para los poros inclinadas de anchura constante $|u| \lll u_0$ donde $u_0 = x_0/L$. Por lo tanto, podemos aproximar la velocidad adimensional por su expansión de Taylor $1/(u - u_0) \approx -(1/u_0)[1 + (u/u_0) + (u/u_0)^2 \dots]$. Usando sólo el término de orden cero y sustituyendo esto en la Eq. (4.14), tenemos

$$\frac{\partial^2 Z}{du^2} - \frac{1}{u_0} \frac{\partial Z}{\partial u} - \phi_t Z \approx 0. \quad (4.35)$$

Esta ecuación puede resolverse fácilmente para la concentración Z y las condiciones de frontera indicadas en las Ecs. (4.19) y (4.23) con software matemático estándar. Usando estas soluciones y regresando a las variables originales, se calcula entonces el flujo en la entrada con la Ec. (4.12). Finalmente, comparando con las definiciones de las Ecs. (4.29) y (4.11), respectivamente, se tiene que, para los poros puramente inclinados, el coeficiente de transferencia de masa y el factor de efectividad son

$$\begin{aligned} \frac{k_\tau}{k_0} &= \frac{D_\tau}{D_0} \left\{ \frac{1}{2u_0} - \sqrt{\phi_\tau^2 + \left(\frac{1}{2u_0}\right)^2} \coth \left[\sqrt{\phi_\tau^2 + \left(\frac{1}{2u_0}\right)^2} \right] \right\}, \\ \eta_\tau &= \frac{4u_0^2}{(2u_0 - 1) \left[1 + u_0 \sqrt{\phi_\tau^2 + \left(\frac{1}{2u_0}\right)^2} \coth \sqrt{\phi_\tau^2 + \left(\frac{1}{2u_0}\right)^2} \right]}. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Las implicaciones geométricas de estas dos ecuaciones se pueden entender mejor haciendo una serie de Taylor de cada parámetro en términos de $1/u_0 \approx 0$. Hasta orden cero, el coeficiente de transferencia de masa y el factor de efectividad para los poros puramente inclinados se pueden aproximar como

$$\frac{k_\tau}{k_0} \approx \frac{D_\tau}{D_0} \phi_\tau \coth(\phi_\tau), \quad (4.37)$$

$$\eta_\tau \approx \frac{1}{\phi_\tau} \tanh \phi_\tau. \quad (4.38)$$

Comparando las Ecs. (4.37) y (4.38) con las de un poro rectangular dada (4.21) y (4.25), se puede justificar que el estudio del coeficiente de transferencia de masa y el factor de efectividad para los poros puramente inclinados y poros rectangulares es bastante similar. La diferencia radica en la magnitud del módulo de Thiele utilizado en ambos casos. Para un poro rectangular, el módulo de Thiele es ϕ_s definido en la Ec. (4.18), y para los poros inclinados, ϕ_τ , definido en la Ec. (4.15).

Con el fin de poner esta discusión en términos de cantidades más simples, notamos que, en un poro puramente inclinado $m_2 \approx m_1 = m$. Por lo tanto, de las Ecs. (4.7) tenemos $D_\tau = D_0/(1 + m^2)$ y $\gamma_\tau = 2\sqrt{1 + m^2}$. Cambiando el módulo de Thiele en la Eq. (4.15) de acuerdo con estas expresiones e ignorando los términos de orden superior de uno en la expansión alrededor $1/u_0$ en las Eqs. (4.37) y (4.38), podemos obtener que el coeficiente de transferencia de masa y el factor de efectividad para los poros puramente inclinados son:

$$\frac{k_m}{k_0} = \left(\frac{1}{1 + m^2} \right) \phi_m \coth(\phi_m), \quad (4.39)$$

$$\eta_m = \frac{1}{\phi_m} \tanh \phi_m, \quad (4.40)$$

respectivamente, donde el subíndice m en estas definiciones hace hincapié en el hecho de que estas expresiones tiene que ser utilizadas sólo para poros inclinados de anchura constante. En esta aproximación, el módulo de Thiele normalizado de un poro inclinado se puede escribir usando la Ec. (4.26) como

$$\frac{\phi_m}{\phi_s} = (1 + m^2)^{3/4}, \quad (4.41)$$

donde m es la pendiente de las dos paredes.

En la Fig. 4.8 representamos gráficamente en colores cálidos el valor del coeficiente de transferencia de masa y el factor de efectividad definidos en las Eqs. (4.29) y (4.33), respectivamente, para una serie de poros que cumplen las relaciones entre las pendientes indicadas en el recuadro de la izquierda. Esto significa que estamos considerando cortes en los gráficos de contorno de las Figs. 4.3 y 4.8. Como hemos comentado, cerca de la zona de $m_2 \approx m_1$, la solución de las Eqs. (4.29) y (4.33) no da resultados fiables y presentan la singularidad antes mencionada. En la Fig.4.8, esto se ve como líneas verticales que cambian rápidamente cerca de la zona donde $m_2 \approx m_1$. Por lo tanto, en estos casos, las soluciones encontradas en las Ecs. (4.28) y (4.32) del modelo matemático presentado en (4.14) no son confiables.

Sin embargo, este defecto del modelo se puede superar mediante el uso en lugar del hecho aproximada en la Ec. (4.35). Los valores para el coeficiente de transferencia de masa y el factor de efectividad se dan en las Ecs. (4.39) y (4.40), y se representan como puntos negros

en la misma Fig. 4.8. Como se puede ver, en todos los casos, las expresiones aproximadas para poros inclinados en las Ecs. (4.39) y (4.40) son consistentes con el comportamiento esperado de las expresiones más generales en las Ecs. (4.29) y (4.33) para los poros que no tienen la singularidad.

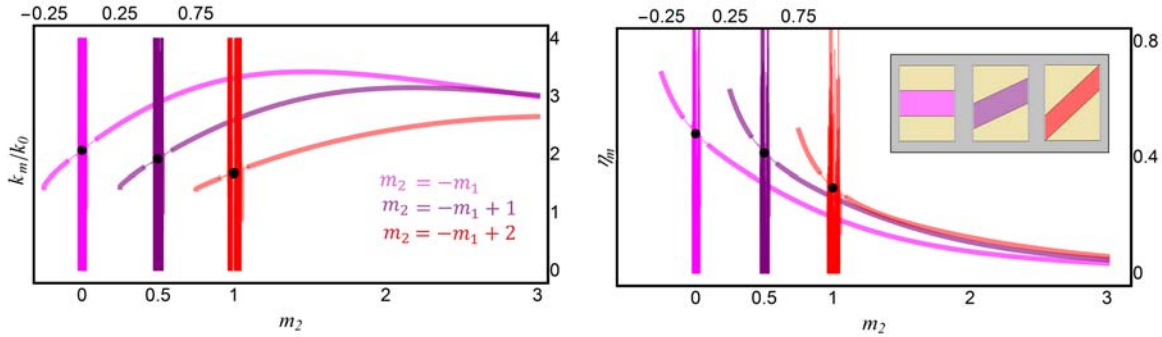


Figura 4.8: Coeficiente de transferencia de masa normalizado y factor de efectividad definido en Ecs. (4.29) y (4.33), respectivamente, como función de la pendiente m_2 . Cada línea representa una relación específica entre las dos pendientes m_2 y m_1 que se especifica en la figura. Por ejemplo, la línea magenta representa a los poros simétricos $m_2 = m_1$. En todos los casos, la región $m_2 \approx m_1$ (que corresponde a los poros puramente inclinados dibujados en el recuadro de la derecha) presenta una singularidad. En esta zona, nuestros razonamientos en esta sección permiten usar los esquemas aproximados de las Ecs. (4.39) y (4.40) para estos parámetros. El resultado de estas expresiones se marca como un punto negro en cada línea que, como puede verse, es consistente con el modelo general.

En conclusión, nuestra aproximación permite estudiar todas las geometrías trapezoidales desde un punto de vista muy general, desde los poros inclinados de anchura constante a los poros de anchura variable con cualquier combinación de inclinación y anchura. Como se ha comentado en la introducción, la única limitación de nuestro modelo tiene que ver con las hipótesis de la reducción de Fick-Jacobs que comentaremos más adelante en la siguiente sección.

4.7. Discusión y conclusiones

En este trabajo se ha utilizado un esquema generalizado de Fick-Jacobs que nos permite describir la relación de los procesos de difusión y adsorción con la geometría de los poros desde una perspectiva muy general. Este estudio nos ha permitido cuantificar y predecir los valores de dos cantidades importantes en la comprensión y el diseño de reactores compuestos de poros en forma de cuña y cónicos. Estos dos parámetros son el coeficiente de transferencia de masa y el factor de efectividad para una reacción de adsorción de primer orden. En particular,

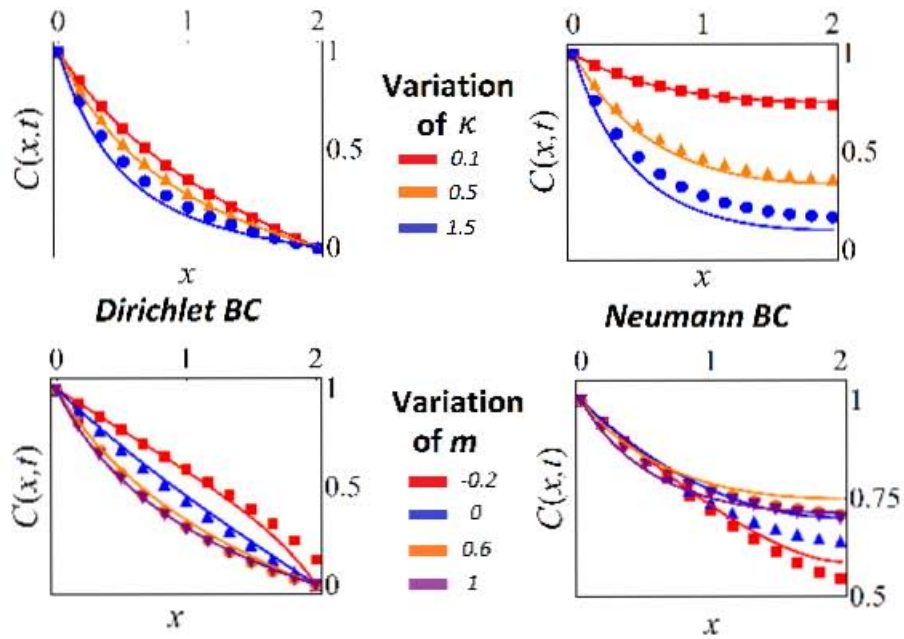


Figura 4.9: Perfiles de concentración obtenidos de la ecuación generalizada de Fick-Jacobs en Ec. (4.3) (líneas) comparados con los obtenidos de resolver directamente la ecuación de balance de masa en dos dimensiones, Ec. (4.1) (marcadores). En la parte de arriba se representa el perfil estacionario para tres diferentes valores de κ . Esto para poros simétricos cumpliendo $m_2 = -m_1 = 0.5$. En la parte baja presentamos la variación de los perfiles de concentración en función de las pendientes de cuatro poros simétricos. En este caso, la constante de velocidad es fija $\kappa = 0.1$. Los paneles izquierdo y derecho representan las distintas condiciones de frontera de las Ecs. (4.19) y (4.23), respectivamente.

este estudio nos permite demostrar que la transferencia de masa a través de una membrana se puede mejorar mediante el uso de poros simétricos que son más estrechos en la entrada y cuyas paredes forman ángulos de entre 45° y 55° aproximadamente. El ángulo particular depende de la longitud del poro y la velocidad de reacción. Por el contrario, cuando uno está interesado en mejorar el proceso de adsorción, nuestro estudio demuestra que los poros en forma de embudo (cuya entrada es más ancha que su salida) puede aumentar el valor del factor de efectividad en una cantidad apreciable en comparación con los poros rectangulares.

Las ventajas de este tipo de trabajo se encuentran en varios aspectos. En primer lugar, el esquema de Fick-Jacobs generalizada proporciona soluciones que nos permiten conocer con precisión las dependencias de k y η con la geometría específica del poro. En segundo lugar, ya que este sistema proporciona un marco para estudiar el poro dentro de una celda, este modelo nos permitiría estudiar en el capítulo siguiente la interrelación de estas cantidades con la disposición de los poros en materiales reales. Esto significa que nuestro modelo permitiría en el futuro tener en cuenta las porosidades externas y volumétricos para lograr minimizar costos en los materiales de adsorción. Estos dos aspectos combinados representan un marco de referencia valioso para el diseño industrial de materiales con propiedades muy específicas de adsorción y de transferencia de masa en términos de la cantidad de poros, su geometría y su arreglo.

De manera notable, la utilización de las definiciones y la metodología encontrada en este trabajo se puede extender a geometrías más generales, siempre y cuando los poros que forman el material poroso cumplan las hipótesis del esquema de Fick-Jacobs [4.16]. Por ejemplo, creemos que el esquema de proyección utilizado aquí se puede aplicar en geometrías sinusoidales semejantes a las zeolitas [4.20, 4.16], donde la presencia de cuevas y gargantas constituye un factor clave en la eficiencia de la adsorción de esos materiales .

Como hemos comentado en la introducción, la validez de la ecuación generalizada Fick-Jacobs que utilizamos en este capítulo tiene que ser probada en un estudio riguroso cuyos detalles superan la extensión de este trabajo. Esto requiere una comparación detallada de las soluciones del esquema de Fick-Jacobs generalizada y la solución de la ecuación de balance de masa. En este trabajo, sólo podemos anticipar algunos resultados preliminares. En la Fig. 4.9, se comparan los perfiles de la concentración deducida directamente de la ecuación de balance de masa en la Eq. 4.1 y el perfil de concentración del régimen aproximada de la Ec. 4.8. En esta figura, los diferentes perfiles de concentración para varias constantes de velocidad κ y pendientes m se representan, con D_0 , L y $w(0)$ con los valores fijos como antes. Como se puede ver, el esquema de Fick-Jacobs generalizado (líneas) tiende a sobre estimar el flujo en la entrada cuando la reacción química tiene un valor mayor de $\kappa \gtrsim 1.5$. Esto se esperaba del esquema de Fick-Jacobs ya que, en estos sistemas, la hipótesis sobre la jerarquía de los

tiempos característicos de transporte difusivo y químico discutida en la sección 4.2 no se cumple.

En la fila inferior de la Fig. 4.9, representamos gráficamente las soluciones del sistema proyectado cambiando la geometría del poro para un valor bajo de κ . En este caso, los resultados del modelo reducido están en buen acuerdo con la solución directa del problema heterogéneo (marcadores). Por lo tanto, nuestro estudio preliminar muestra que la posible sobreestimación de flujo (y, por lo tanto, la sobreestimación de k_τ y η_τ) no cambian de manera significativa las implicaciones geométricas de nuestro trabajo, por lo menos para el módulo de Thiele $\phi_\tau \lesssim 5$. Esto hace nuestro modelo muy conveniente para el estudio de sistemas como los de las Refs. [4.13, 4.34, 4.12, 4.39, 4.22] en mecanismos donde la difusión interna o la reacción sean los pasos limitantes.

Como hemos sugerido antes en la Ref. [4.16], el rango de validez de la ecuación de Fick-Jacobs generalizada puede extenderse en trabajos futuros para cuando la relación particular entre coeficiente de difusión efectiva y la reacción química en un esquema proyectado pueden entenderse mejor. Por lo tanto, el uso de esta metodología para valores más altos de κ dependerá de que conozcamos cómo el coeficiente de difusión eficaz es corregido por la reacción química, es decir, $D_{FJ}(x) \rightarrow D_{FJ}(x, \kappa)$. Esto se hará en el último capítulo de esta tesis. Mientras tanto, nuestro trabajo en este capítulo establece un primer paso en el desarrollo de nuevos esquemas de estudio en procesos de difusión-adsorción en sistemas confinados para mecanismos químicos más generales y geometrías más complejas.

Bibliografía

- [4.1] ABBAS, A., AL-AMER, A. M., LAOUI, T., AL-MARRI, M. J., NASSER, M. S., KHRAISHEH, M., ATIEH, M. A., ET AL. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Separation and Purification Technology* 157 (2016), 141–161.
- [4.2] AHMED, M. J. Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4, 1 (2016), 89–99.
- [4.3] AL-MAYTHALONY, B. A., SHEKHAH, O., SWAIDAN, R., BELMABKHOUT, Y., PINNAU, I., AND EDDAOUDI, M. Quest for anionic mof membranes: Continuous sod-zmf membrane with co2 adsorption-driven selectivity. *Journal of the American Chemical Society* 137, 5 (2015), 1754–1757.
- [4.4] ALI, M., YAMEEN, B., NEUMANN, R., ENSINGER, W., KNOLL, W., AND AZZARONI, O. Biosensing and supramolecular bioconjugation in single conical polymer nanochannels. facile incorporation of biorecognition elements into nanoconfined geometries. *Journal of the American Chemical Society* 130, 48 (2008), 16351–16357.
- [4.5] BEN-MANSOUR, R., HABIB, M., BAMIDELE, O., BASHA, M., QASEM, N., PEEDIKAKKAL, A., LAOUI, T., AND ALI, M. Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations—a review. *Applied Energy* 161 (2016), 225–255.
- [4.6] BRADLEY, R. M. Diffusion in a two-dimensional channel with curved midline and varying width: reduction to an effective one-dimensional description. *Physical Review E* 80, 6 (2009), 061142.
- [4.7] CARBERRY, J. J., AND VARMA, A. *Chemical Reaction and Reactor Engineering*. Dover, New York, 2001.

- [4.8] COUTELIERIS, F. A., AND DELGADO, J. M. *Transport Processes in Porous Media*, vol. 20. Springer-Verlag, Heidelberg, 2012.
- [4.9] CUSSLER, E. L. *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
- [4.10] FAN, C., DO, D., AND NICHOLSON, D. Condensation and evaporation in capillaries with nonuniform cross sections. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52, 39 (2013), 14304–14314.
- [4.11] FOGLER, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice-Hall International, London, 1999.
- [4.12] HO, C., QIAO, R., HENG, J. B., CHATTERJEE, A., TIMP, R. J., ALURU, N. R., AND TIMP, G. Electrolytic transport through a synthetic nanometer-diameter pore. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 102, 30 (2005), 10445–10450.
- [4.13] HUANG, L.-F., SAITO, M., MIYAGI, M., AND WADA, K. Graded index profile of anodic alumina films that is induced by conical pores. *Applied Optics* 32, 12 (1993), 2039–2044.
- [4.14] JUSZCZAK, L., FORTUNA, T., AND WODNICKA, K. Characteristics of cereal starch granules surface using nitrogen adsorption. *Journal of Food Engineering* 54, 2 (2002), 103–110.
- [4.15] KALINAY, P., AND PERCUS, J. Projection of two-dimensional diffusion in a narrow channel onto the longitudinal dimension. *The Journal of Chemical Physics* 122, 20 (2005), 204701.
- [4.16] LEDESMA-DURÁN, A., HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, S. I., AND SANTAMARÍA-HOLEK, I. Generalized Fick–Jacobs approach for describing adsorption–desorption kinetics in irregular pores under nonequilibrium conditions. *The Journal of Physical Chemistry C* 120, 14 (2016), 7810–7821.
- [4.17] LI, J.-R., KUPPLER, R. J., AND ZHOU, H.-C. Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews* 38, 5 (2009), 1477–1504.
- [4.18] LIU, L., ZHAO, J., YIN, C.-Y., CULLIGAN, P. J., AND CHEN, X. Mechanisms of water infiltration into conical hydrophobic nanopores. *Physical Chemistry Chemical Physics* 11, 30 (2009), 6520–6524.

- [4.19] MARTENS, S., LÖBER, J., AND ENGEL, H. Front propagation in channels with spatially modulated cross section. *Physical Review E* 91, 2 (2015), 022902.
- [4.20] MARTENS, S., SCHMID, G., SCHIMANSKY-GEIER, L., AND HÄNGGI, P. Entropic particle transport: Higher-order corrections to the Fick-Jacobs diffusion equation. *Physical Review E* 83, 5 (2011), 051135.
- [4.21] MASON, J. A., McDONALD, T. M., BAE, T.-H., BACHMAN, J. E., SUMIDA, K., DUTTON, J. J., KAYE, S. S., AND LONG, J. R. Application of a high-throughput analyzer in evaluating solid adsorbents for post-combustion carbon capture via multi-component adsorption of CO₂, N₂, and H₂O. *Journal of the American Chemical Society* 137, 14 (2015), 4787–4803.
- [4.22] MISTURA, G., POZZATO, A., GRENCI, G., BRUSCHI, L., AND TORMEN, M. Continuous adsorption in highly ordered porous matrices made by nanolithography. *Nature Communications* 4 (2013).
- [4.23] NGUYEN, P. T., DO, D., AND NICHOLSON, D. Simulation study of hysteresis of argon adsorption in a conical pore and a constricted cylindrical pore. *Journal of colloid and interface science* 396 (2013), 242–250.
- [4.24] NICKMAND, Z., DO, D., NICHOLSON, D., AGHAMIRI, S. F., KHOZANIE, M. R. T., AND SABZIAN, H. GCMC simulation of argon adsorption in wedge shaped mesopores of finite length. *Adsorption* 19, 6 (2013), 1245–1252.
- [4.25] OGAWA, N. Diffusion in a curved tube. *Physics Letters A* 377, 38 (2013), 2465–2471.
- [4.26] PINEDA, I., ALVAREZ-RAMIREZ, J., AND DAGDUG, L. Diffusion in two-dimensional conical varying width channels: Comparison of analytical and numerical results. *The Journal of Chemical Physics* 137, 17 (2012), 174103.
- [4.27] PINEDA, I., AND DAGDUG, L. Projection of two-dimensional diffusion in narrow asymmetric channels onto the longitudinal direction. *The Journal of Chemical Physics* 1579, 1 (2014), 121–129.
- [4.28] REGUERA, D., AND RUBI, J. Kinetic equations for diffusion in the presence of entropic barriers. *Physical Review E* 64, 6 (2001), 061106.
- [4.29] RUBI, J., AND REGUERA, D. Thermodynamics and stochastic dynamics of transport in confined media. *Chemical Physics* 375, 2 (2010), 518–522.

- [4.30] RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [4.31] SANTAMARÍA-HOLEK, I., GRZYWNA, Z., AND RUBI, J. Entropic effects in diffusion-adsorption processes in micropores. *The European Physical Journal Special Topics* 222, 1 (2013), 129–141.
- [4.32] SANTAMARÍA-HOLEK, I., GRZYWNA, Z. J., AND MIGUEL RUBI, J. A non-equilibrium thermodynamic model for combined adsorption and diffusion processes in micro-and nanopores. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics* 37, 3 (2012), 273–290.
- [4.33] SARKISOV, L., AND MONSON, P. Modeling of adsorption and desorption in pores of simple geometry using molecular dynamics. *Langmuir* 17, 24 (2001), 7600–7604.
- [4.34] SIWY, Z., APEL, P., DOBREV, D., NEUMANN, R., SPOHR, R., TRAUTMANN, C., AND VOSS, K. Ion transport through asymmetric nanopores prepared by ion track etching. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 208 (2003), 143–148.
- [4.35] SIWY, Z., HEINS, E., HARRELL, C. C., KOHLI, P., AND MARTIN, C. R. Conical-nanotube ion-current rectifiers: the role of surface charge. *Journal of the American Chemical Society* 126, 35 (2004), 10850–10851.
- [4.36] SIWY, Z., TROFIN, L., KOHLI, P., BAKER, L. A., TRAUTMANN, C., AND MARTIN, C. R. Protein biosensors based on biofunctionalized conical gold nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* 127, 14 (2005), 5000–5001.
- [4.37] SKOULIDAS, A. I., SHOLL, D. S., AND JOHNSON, J. K. Adsorption and diffusion of carbon dioxide and nitrogen through single-walled carbon nanotube membranes. *The Journal of Chemical Physics* 124, 5 (2006), 054708.
- [4.38] WALES, D. J., GRAND, J., TING, V. P., BURKE, R. D., EDLER, K. J., BOWEN, C. R., MINTOVA, S., AND BURROWS, A. D. Gas sensing using porous materials for automotive applications. *Chemical Society Reviews* 44, 13 (2015), 4290–4321.
- [4.39] YAMAUCHI, Y., NAGAURA, T., ISHIKAWA, A., CHIKYOW, T., AND INOUE, S. Evolution of standing mesochannels on porous anodic alumina substrates with designed conical holes. *Journal of the American Chemical Society* 130, 31 (2008), 10165–10170.

- [4.40] YAMEEN, B., ALI, M., NEUMANN, R., ENSINGER, W., KNOLL, W., AND AZZARONI, O. Single conical nanopores displaying ph-tunable rectifying characteristics. manipulating ionic transport with zwitterionic polymer brushes. *Journal of the American Chemical Society* 131, 6 (2009), 2070–2071.
- [4.41] ZENG, Y., PHADUNGBUT, P., DO, D. D., AND NICHOLSON, D. Wedge pore model as an alternative to the uniform slit pore model for the determination of pore size distribution in activated carbon. *The Journal of Physical Chemistry C* 119, 46 (2015), 25853–25859.
- [4.42] ZWANZIG, R. Diffusion past an entropy barrier. *The Journal of Physical Chemistry* 96, 10 (1992), 3926–3930.

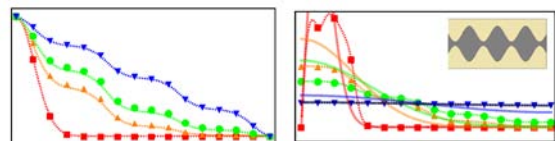
Capítulo 5

Relación entre la porosidad y tortuosidad de una membrana formada por poros irregulares desconectados y el coeficiente de difusión espacial del modelo Fick-Jacobs

Resumen

En el estudio en medios porosos se acostumbra utilizar un coeficiente de difusión efectivo con el fin de cuantificar la disminución de flujo a través de una membrana. Esta disminución está relacionada con la porosidad y tortuosidad del material. Ambas cantidades se relacionan con la disminución del volumen disponible dentro de la membrana y, por lo tanto, pueden ser estudiadas desde un punto de vista geométrico. En este trabajo, se utiliza el modelo de reducción de Fick-Jacobs con el fin de estudiar la relación entre el coeficiente de difusión derivado del esquema de FJ que depende de la coordenada espacial y el coeficiente de difusión macroscópica de una membrana. Este trabajo hace hincapié en la relación matemática entre los promedios sobre la forma microscópica de los poros y algunos parámetros macroscópicos utilizados en la caracterización de medios porosos. Además, nuestro estudio generaliza una expresión cerrada para el coeficiente de difusión efectiva de un poro que considera tanto poros periódicos como no periódicos, así como poros con tortuosidad o inclinación.

$$\frac{\phi_c}{D_c} = \left\langle \frac{1}{D_{FJ}(x) w(x)} \right\rangle_X \cdot \langle w(x) \rangle_X$$



Concentration

Total Flux

5.1. Introducción

Si la difusión se lleva a cabo dentro de una membrana, el coeficiente de difusión efectiva D_m es menor que el coeficiente de difusión molecular en ausencia de medio poroso D_0 [5.39]. La proporción entre ambos coeficientes D/D_0 se llama la **difusividad** del medio poroso [5.19]. Varias expresiones para este coeficiente se han obtenido previamente basadas en correlaciones empíricas, así como en modelos teóricos, donde diversas simplificaciones de la geometría de los poros tienen que ser asumidas para obtener una expresión sencilla para el flujo total [5.36, 5.15, 5.10]. En la mayoría de estos modelos, es costumbre dividir la difusividad en tres factores: el espacio vacío dentro del medio poroso, la longitud del camino promedio que la partícula tiene que viajar con el fin de cruzar el medio y, por último, los cambios en la sección transversal de los poros que genera divergencias del flujo [5.39, 5.13]. Estos tres factores se toman en cuenta usando tres parámetros característicos de los medios porosos: la **porosidad** ϕ , **tortuosidad** τ y el **factor de constricción** δ , respectivamente. La representación más común para el coeficiente de difusión eficaz de una membrana porosa D_m en función de estos parámetros es [5.21]

$$D_m = D_0 \frac{\phi}{\tau} \delta. \quad (5.1)$$

La última frase hace hincapié en el hecho de que no hay acuerdo respecto a la forma específica de esos parámetros, debido a que, según el modelo de poro específico utilizado, cada parámetro depende de los otros dos en diferentes formas [5.37, 5.4]. Este obstáculo no ha impedido que tales cantidades se sigan utilizando en la descripción experimental de medios porosos. Algunos ejemplos recientes de este punto están en las Refs. [5.17, 5.40, 5.18, 5.23, 5.24].

En términos generales, dos enfoques diferentes pueden llevarse a cabo en la modelación del flujo efectivo de difusión a través de un medio poroso. En el primero, el medio poroso se visualiza como el espacio intersticial entre partículas sólidas de formas precisas. En este enfoque, los flujos difusivos y volumétricos a través de las partículas se calculan dentro de una **celda** unitaria cuya porosidad se toma como representativa de todo el material [5.33, 5.32, 5.41]. Este enfoque es más conveniente para medios porosos granulares. En el segundo enfoque, el medio poroso se describe como un manojito de tubos casi cilíndricos donde el flujo interno promedio se puede calcular fácilmente [5.27, 5.28, 5.8, 5.16]. A continuación, una distribución específica que establece la geometría de los poros se asume con el fin de promediar los flujos internos [5.29, 5.38, 5.31]. Estos modelos son más convenientes para describir un medio poroso no estructurado donde los efectos locales de las uniones de los poros se pueden promediar [5.12]. Estos dos esquemas tradicionales para la descripción de la difusión en medios porosos se han confirmado en varios experimentos físicos y numéricos

para diferentes tipos de materiales porosos [5.36, 5.1, 5.12]. Además de estos modelos, varias técnicas numéricas se han desarrollado en este sentido. Para una revisión, ver Ref. [5.10].

La idea de este trabajo es combinar estos dos enfoques analíticos con el fin de describir el coeficiente de difusión efectivo de un medio poroso compuesto por poros irregulares e independientes. Por lo tanto, vamos a utilizar la idea de un sistema poro-celda de la primera aproximación y el proceso de promedio sobre el flujo interno de la segunda. Nuestro modelo se asemeja a los esquemas utilizados en los modelos de capilares paralelos [5.27, 5.8, 5.16]. La diferencia con estos enfoques citados es que en nuestro modelo, el flujo dentro de los poros se puede calcular de manera muy precisa mediante el esquema de proyección del modelo de Fick-Jacobs (FJ). Esta aproximación de campo medio nos permitirá establecer expresiones cerradas para la porosidad, tortuosidad y el factor de constricción en términos de la anchura del poro, su inclinación y sus cambios de sección transversal. Al utilizar el modelo FJ estamos interesados sólo en el régimen de difusión, es decir, en procesos en los que la velocidad volumétrica de las partículas que fluyen dentro del poro es despreciable.

En este enfoque de Fick-Jacobs, la ecuación de difusión a través de un canal se promedia a lo largo de la dirección transversal dando como resultado una ecuación para el transporte a lo largo de la coordenada longitudinal x [5.42]. Esta integración supone que la sinuosidad y corrugación de los poros no es tan grande, de tal manera que la dirección de flujo no se desvía mucho de la dirección de transporte [5.35, 5.7, 5.3]. Bajo estas restricciones, la siguiente ecuación es válida para la concentración promedio $C_{FJ}(x, t)$ [5.25, 5.22]

$$\frac{\partial C_{FJ}}{\partial t} = \frac{1}{w(x)} \frac{\partial}{\partial x} \left[D_{FJ}(x) w(x) \frac{\partial C_{FJ}}{\partial x} \right], \quad (5.2)$$

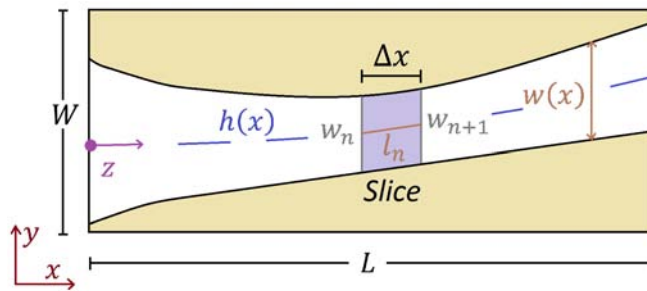


Figura 5.1: Geometría del sistema poro-celda. El espacio vacío (en blanco) tiene un ancho local $w(x)$ a y longitud interna L_z . Se muestra una rebanada de longitud l_n entre dos áreas adyacentes de medida w_n y w_{n+1} . La celda completa tiene largo L y ancho W . Se muestran los ejes coordenados con x la dirección de transporte. La coordenada z está medida a lo largo de la línea media del poro empezando desde el lado izquierdo.

donde $w(x)$ representa el área transversal del poro y $D_{FJ}(x)$ es un coeficiente de difusión efectivo que considera el efecto de las paredes sólidas en el flujo [5.20, 5.35, 5.34]. Varios

métodos para la obtención de este coeficiente efectivo se han proporcionado en función de la geometría y la dimensionalidad del sistema. Estos modelos van desde argumentos semi-empíricos [5.42, 5.35] hasta mecanismos de proyección complejos [5.20, 5.6, 5.26, 5.30] donde la dependencia local de este coeficiente con los parámetros geométricos se ha estimado en varias órdenes de aproximación. Para un sistema bidimensional, la mayoría de estos coeficientes se puede reducir en cierta aproximación [5.34] a la expresión que utilizaremos en este trabajo sólo con fines ilustrativos [5.6]:

$$D_{FJ}(x) = \frac{D_0}{1 + h_x^2(x) + \frac{1}{12}w_x^2(x)}, \quad (5.3)$$

donde $h(x)$ representa la línea media del canal y el subíndice x denota derivada respecto x , ver Fig. 5.1. En la última expresión, la tortuosidad y constricción del poro provocan una disminución local del flujo [5.42]. Por tanto, a diferencia de los modelos tradicionales de tubo articulados [5.27, 5.16, 5.8], el enfoque FJ considera explícitamente la divergencia-convergencia del flujo cerca de cuellos y embudos con el uso de condiciones de frontera apropiadas [5.2, 5.3, 5.7].

En su estado actual, la aplicación del régimen de FJ en la obtención de un coeficiente de difusión efectivo de todo el sistema se limita a los poros periódicos, donde este coeficiente D^* es

$$\frac{1}{D^*} = \left\langle \frac{1}{D_{FJ}(x)w(x)} \right\rangle_X \langle w(x) \rangle_X, \quad (5.4)$$

Los paréntesis representan un promedio espacial durante un periodo de poro [5.14]. Hacemos hincapié en el promedio espacial utilizando el subíndice X . En poros periódicos, esta expresión teórica para el **coeficiente de difusión efectivo de Festa y d'Agliano** ha sido confirmada comparando el coeficiente de difusión FJ con la dinámica Browniana [5.5] y la teoría de macrotransporte [5.11].

El objetivo de este trabajo es estudiar la relación que existe entre el bien conocido coeficiente de difusión efectivo de las membranas definidas en la Eq. (5.1) y el coeficiente de difusión espacial derivado del enfoque FJ en la Eq. (5.3). Con el fin de hacer eso, vamos a estudiar el medio poroso en tres niveles diferentes: en primer lugar, considerando sólo el poro, a continuación, el poro dentro de una celda rectangular y, por último, teniendo en cuenta un sistema compuesto de varios poros.

Este trabajo está organizado de la siguiente manera. En la sección 5.2.1 vamos a establecer la resistencia efectiva de un poro basados sólo en argumentos de conservación. En la sección 5.2.2 se compara el flujo del sistema poro-celda con el fin de obtener una generalización de la Ec. (5.4) para poros no necesariamente periódicos y que pueden estar inclinados. En la sección

5.2.3 generalizamos este método para una celda de múltiples poros con el fin de relacionar el coeficiente de difusión $D_{FJ}(x)$ con D_m en la Eq. (5.1). En la sección 5.3 ilustramos cómo comparar los resultados del método de FJ con aquellos de la teoría medio efectivo. Por último, en la sección 5.4, se discuten los alcances y las perspectivas de nuestro trabajo.

Antes de continuar, queremos hacer hincapié en que este trabajo se centra en los aspectos geométricos del transporte y, por lo tanto, se lleva a cabo en un sistema bidimensional con el fin de evitar complicaciones matemáticas innecesarias.

5.2. Coeficiente de difusión efectivo de una membrana de poros no interconectados

En este trabajo vamos a considerar solamente los medios porosos del tipo de **capilar-paralelo**. En este sistema, las siguientes condiciones se cumplen: 1) el material puede ser visto como una colección de poros no interconectados, 2) todos los poros están abiertos por ambos extremos de la membrana y no se conectan con ellos mismos, 3) las paredes internas de los poros tienen geometrías que se puede aproximar por funciones continuas y diferenciables, y 4) la anchura característica del poro es mucho menor que la longitud del poro. Las dos primeras hipótesis permiten calcular promedios sobre el material de una manera simple. Las últimas dos hipótesis permiten establecer la validez del sistema de reducción de Fick-Jacobs en cada poro.

En esta sección, primero vamos a utilizar el esquema de FJ con el fin de calcular la resistencia a la difusión que un solo poro ejerce sobre el flujo de material. En este tratamiento, cada sección del poro es vista como una resistencia individual y, por lo tanto, la resistencia total es la de un circuito en serie. A continuación vamos a estudiar el sistema poro celda, donde cada poro individual está encerrado en una celda rectangular de tal manera que la disminución de volumen efectivo disponible es también tomada en cuenta. Este sistema de poro-celda es especialmente conveniente para medios porosos artificiales donde la geometría de los poros y la disposición de múltiples poros pueden ser controladas fácilmente. Por último, vamos a ampliar estas ideas a los sistemas más generales, donde el efecto de diversas geometrías se puede considerar de forma simultánea.

5.2.1. La resistencia interna al flujo difusivo de un solo poro.

Consideremos un poro sencillo de longitud longitudinal L como el de la figura 5.1. Vamos a suponer que el poro está inicialmente vacío y a continuación se llena debido a una diferencia de concentración en ambos lados del material $\Delta C = C_n - C_0$. El número de partículas que

atraviesan una sección del poro puede medirse mediante el **flujo total** H dado por

$$H = \int_w \mathbf{J} \cdot d\mathbf{w}. \quad (5.5)$$

donde $w(x)$ es el área del poro en cualquier punto x y \vec{J} es el flujo por unidad de superficie transversal. Ahora dividimos el poro en N rebanadas a lo largo de la dirección vertical, ver Fig. 5.1. La idea es que cada rebanada presenta una resistencia individual para el flujo que es simple de calcular. La anchura de esta subdivisión se toma lo suficientemente corta como para poder considerar que el área transversal de cada rebanada $w_n = w(x_n)$ es más o menos constante en el punto x_n . La longitud entre cortes adyacentes se toma como l_n y se puede medir, en una primera aproximación, como la longitud entre dos puntos centrales de dos paredes, adyacentes w_n y w_{n+1} . Esta longitud depende de la sinuosidad o la inclinación del canal. En el estado estacionario, se puede considerar que en cada uno de las N resultante áreas transversales el número de partículas que fluyen por segundo es aproximadamente constante. Esto significa que la Eq. (5.5) es válida para cualquier área transversal w_n . Por tanto

$$H = \int_{w_n} \mathbf{J}_n \cdot d\mathbf{w}_n. \quad (5.6)$$

Ahora, si el modelo FJ es válido en la geometría particular del poro, entonces el flujo a lo largo de cada trapecio irregular obedece a una ley Fickeana de difusión. En este caso, el flujo por unidad de área en la n -ésima rebanada es $j_n \approx -D_n(C_{n+1} - C_n)/l_n$ donde $D_n = D_{FJ}(x_n)$ es el valor local del coeficiente de difusión D_{FJ} cerca de la n -ésima rebanada. Es aquí donde usamos el resultado del esquema reducido de Fick-Jacobs. Ahora vamos a suponer que las desviaciones locales del flujo a lo largo de las coordenadas transversales no son comparables con el cambio total de la concentración a lo largo de la dirección longitudinal del poro. Esta hipótesis es la misma que en el enfoque de FJ [5.42, 5.35]. En este caso, la integral anterior es

$$H = - \left[\frac{D_n w_n}{\Delta x} \right] (C_{n+1} - C_n), \quad n=1, \dots, N. \quad (5.7)$$

En analogía con el lenguaje de los circuitos, la cantidad entre corchetes se puede ver como la inversa de la resistencia local al flujo de cada rebanada, esto es

$$\rho_n = \frac{\Delta x}{D_n w_n}. \quad (5.8)$$

Por lo tanto, ρ_n depende de la anchura, su longitud local y el coeficiente de difusión efectivo en una vecindad de la rebanada. La **resistencia efectiva del poro** ρ_s se puede definir a

través de la ecuación

$$H = -\frac{1}{\rho_s}(C_N - C_0). \quad (5.9)$$

Con el fin de obtener una expresión para esta resistencia total ρ_s en términos de las resistencias individuales, es fácil aplicar inducción matemática sobre las n rebanadas cumpliendo la Eq. (5.7). El resultado es el mismo que para un circuito de resistencias conectadas en serie y, por lo tanto, la resistencia total de un poro es la suma de las resistencias individuales de cada rebanada. Esto es

$$\rho_s \approx \sum_{n=1}^N \rho_n. \quad (5.10)$$

En esta expresión, el símbolo de aproximación significa el hecho de que el resultado depende del número de rebanadas en que se divide el poro. Sustituyendo la Ec. (5.8) para resistencias individuales y el hecho de que $l_n = \sqrt{1 + h_x^2(x_n)} dx$ para $dx = L/N$ en el límite de $N \rightarrow \infty$ (ver Figura 5.1), esta expresión se puede calcular en el límite de infinitas rebanadas. En este caso, la suma sobre las N rebanadas se convierte en una integral a lo largo de la coordenada espacial x , y tenemos

$$\rho_s = \int_0^L \frac{1}{D_{FJ}(x) w(x)} dx. \quad (5.11)$$

En esta expresión, la longitud longitudinal del poro L , es decir, su longitud medida a lo largo de la dirección de transporte x , no necesariamente es la misma que la longitud real del poro L_z , ver Fig. 5.1. De acuerdo con estas dos longitudes características del poro, la última ecuación se puede escribir de dos formas diferentes. La primera de ellas es en términos de un promedio a lo largo de la coordenada longitudinal x . Si definimos el promedio espacial a lo largo de x como $\langle f(x) \rangle_X = \frac{1}{L} \int_0^L f(x) dx$, la última ecuación se puede escribir como

$$\frac{\rho_s}{L} = \left\langle \frac{1}{D_{FJ}(x) w(x)} \right\rangle_X. \quad (5.12)$$

Esta expresión hace hincapié en que el promedio entre paréntesis tiene el significado de una resistencia por unidad de longitud a lo largo de x . La segunda forma de expresar la Eq. (5.11) es utilizando la coordenada auxiliar

$$z(x) = \int_0^x \sqrt{1 + h_x^2(x')} dx' \quad (5.13)$$

Esta coordenada se mide a lo largo de la línea media del poro, véase la Fig. 5.1. Su valor en

$x = 0$ es cero y su valor en $x = L$ es la longitud real del poro $z(L) = L_z$. Utilizando la Eq. (5.13), la relación entre ambas longitudes puede ser escrito como

$$\frac{L_z}{L} = \langle \sqrt{1 + h_x^2(x')} \rangle_X. \quad (5.14)$$

En términos de la variable z , podemos definir el promedio a lo largo de la línea media como $\langle f(z) \rangle_Z = \frac{1}{L_z} \int_0^{L_z} f(z) dz$. En estos términos, la Eq. (5.11) puede escribirse como

$$\frac{\rho_s}{L_z} = \left\langle \frac{\sqrt{1 - h_z^2(z)}}{D_{FJ}(z) w(z)} \right\rangle_Z. \quad (5.15)$$

En este caso, el promedio entre paréntesis va tomada a lo largo de la línea media de los poros y, por lo tanto, tiene el significado de resistencia por unidad de longitud interna o longitud real del poro.

La importancia de las Ecs.(5.12) y (5.15) es que hacen hincapié en el carácter local del término dentro de los corchetes. Estas expresiones, junto con la relación dada en la Eq. (5.9), constituyen una herramienta eficaz para relacionar los aspectos geométricos microscópicos que están implícitos en los promedios de las Ecs.(5.12) y (5.15) y las cantidades macroscópicas que se pueden medir fácilmente en experimentos simples de adsorción a través de la Ec. (5.9).

5.2.2. Difusión efectiva de un sistema poro-celda

En esta sección nos centraremos en la importancia del material sólido alrededor del poro y cómo afecta al transporte difusivo de una membrana. Con el fin de hacer esto, en esta sección vamos a considerar un sistema **poro-celda** como el representado en la Fig. 5.1. Este sistema puede ser representativo de una membrana sólo si la relación entre el volumen vacío de los poros y el de la celda es equivalente a la misma relación medida en todo el material. Consideremos el poro estudiado antes en el apartado interior dentro de una celda de longitud L y la anchura W . Haciendo caso omiso de la forma particular del poro, el coeficiente de difusión efectivo de esta celda D_c se puede definir a través de la relación

$$H = -\frac{D_c W}{L} (C_N - C_0). \quad (5.16)$$

Un aspecto importante a destacar en esta ecuación es que la longitud del poro es la misma que la longitud de la celda con el fin de cumplir con la hipótesis de que el poro está abierto a ambos extremos. En esta definición, el flujo total de partículas H debe ser el mismo que el flujo en Eq. (5.9) ya que las partículas que cruzan al otro lado deben ser las mismas [5.13]. En este caso, la comparación entre las Ecs. (5.9) y (5.16) da como resultado una relación entre el coeficiente de difusión efectivo de la celda y la resistencia del poro contenido en el

interior:

$$D_c = \frac{L}{W} \frac{1}{\rho_s}. \quad (5.17)$$

Esta ecuación identifica dos tipos de dependencias en el coeficiente de difusión efectivo. El primero tiene que ver con la estructura interna de los poros a través de la expresión ρ_s . El segundo aspecto tiene que ver con la relación entre los tamaños relativos de los poros y la celda. Para ver esto, vamos a definir la **porosidad geométrica** de la celda ϕ_c en la forma habitual como la relación entre el volumen vacío y el volumen de la celda [5.19, 5.39, 5.13]. Esto es

$$\phi_c = \frac{\int_0^L w(x) dx}{L \cdot W}. \quad (5.18)$$

Esta relación se puede escribir en términos de las variables x y z como

$$\phi_c = \frac{1}{W} \langle w(x) \rangle_X = \frac{L_z}{L W} \left\langle w(z) \sqrt{1 - h_z^2(z)} \right\rangle_Z. \quad (5.19)$$

Ahora definimos la **tortuosidad geométrica** del poro como de costumbre, es decir, como la relación entre el cuadrado de la longitud real de los poros y la longitud a lo largo de la coordenada longitudinal [5.9]. Utilizando la Ec. (5.14), esto es

$$\tau_c = \left(\frac{L_z}{L} \right)^2 = (\langle \sqrt{1 + h_x^2(x')} \rangle_X)^2 \quad (5.20)$$

Debe tenerse en cuenta que, por construcción, $\phi_c \leq 1$ y $\tau_c \geq 1$. En estos términos, usando estas definiciones en Eq.(5.17), el coeficiente de difusión eficaz de una celda se puede escribir de dos formas equivalentes. La primera de ellas es utilizando ρ_s como en Ec. (5.12). En este caso, Ec. (5.17) es

$$\frac{\phi_c}{D_c} = \left\langle \frac{1}{D_{FJ}(x) w(x)} \right\rangle_X \cdot \langle w(x) \rangle_X. \quad (5.21)$$

De la comparación de esta ecuación con la Ec. (5.4), es evidente que esta última ecuación es un caso particular de la ecuación deducida por nosotros en Eq. (5.21). Sin embargo, a diferencia de la Ec. (5.4), nuestra ecuación es válida para los poros periódicos y no periódicos, así como para los poros horizontales e inclinados, siempre que el esquema de FJ sea válido para el poro. Otra diferencia es que la Ec. (5.4) Se toma en cuenta sólo el volumen interno del poro, $\phi_c = 1$. Como veremos más adelante, en el contexto de transporte en medios porosos, esto significa que el sentido físico del término D^* en la Ec. (5.4) está más cerca del concepto de factor de constricción que al concepto de coeficiente de difusión efectivo. En este sentido, nuestra

expresión constituye una generalización de la Eq. (5.4) que, a diferencia de la deducción de ésta, puede ser entendida en términos de argumentos simples de conservación.

La segunda forma de escribir la Ec. (5.17) es utilizando por ρ_s Eq. (5.15). En este caso, ambas dependencias dada en las Ec. (5.18) y (5.20) se introducen de forma natural en la Ec. (5.17) y tenemos

$$D_c = \frac{\phi_c}{\tau_c} \left[\left\langle \frac{\sqrt{1 - h_z^2(z)}}{D_{FJ}(z) w(z)} \right\rangle_Z \left\langle w(z) \sqrt{1 - h_z^2(z)} \right\rangle_Z \right]^{-1}. \quad (5.22)$$

Esta ecuación relaciona el coeficiente de difusión medido de una celda D_c y el coeficiente de difusión efectivo D_{FJ} local.

Con el fin de entender mejor el significado físico del término entre paréntesis, sustituimos la Ec. (5.3) en la última ecuación. En este caso, es posible escribir el coeficiente de difusión efectivo de una celda como en la Eq. (5.1), es decir, en la forma $D_c = (\phi_c/\tau_c) \delta_c$, siempre que el factor de contracción de la célula individual sea

$$\frac{1}{\delta_c} = \left\langle \frac{[1 - h_z^2(z)]^{3/2}}{[1 + \frac{1}{12} w_x^2(z)] w(z)} \right\rangle_Z \left\langle w(z) \sqrt{1 - h_z^2(z)} \right\rangle_Z, \quad (5.23)$$

Este término mide el cambio de la anchura del poro medido a lo largo de la línea media. Con el fin de aclarar su significado, vamos a considerar el caso particular un poro horizontal y simétrico, $h_x = 0$. En este caso, usando la Ec. (5.3) tenemos $D_{FJ}/D_0 = 1 + w_x^2/12$, y el factor de constricción δ_c está dado por

$$\frac{1}{D_0 \delta_c} = \left\langle \frac{1}{D_{FJ}(x) w(x)} \right\rangle_X \langle w(x) \rangle_X. \quad (5.24)$$

A partir de esta ecuación es claro que el término de constricción considera las existencias de embudos o gargantas a través del factor w_x^2 en el coeficiente de difusión local de $D_{FJ}(x)$. Cuando la última ecuación se compara con la Ec. (5.4), podemos concluir que el coeficiente de difusión D^* se puede interpretar como un factor de constricción en el contexto de la difusión en medios porosos. Por lo tanto, D^* se relaciona con la resistencia intrínseca del poro a fluir. De la forma funcional de la Ec(5.23), se espera que los efectos del factor de constricción sean notables sólo cuando el poro tiene un gran tortuosidad o inclinación (medidas principalmente a través de h_x^2) o tiene cuevas y gargantas marcadas (medidas principalmente por w_x^2).

Por último, la Ec. (5.23) demuestra que la división en tres aspectos diferentes de la disminución en el coeficiente efectivo de difusión en la Ec. (5.1) constituye una separación más bien artificial. Los aspectos relacionados con la anchura de los poros no pueden ser separados de los aspectos relacionados con la inclinación o la constricción, por lo menos para el tipo de poros que estamos considerando. Sin embargo, la importancia de este estudio es

que permite relacionar con precisión los aspectos internos de la geometría de los poros con la caracterización experimental de materiales mediante el uso de la porosidad, la tortuosidad y el factor de constricción que se han utilizado en gran medida en el estudio de los materiales porosos.

5.2.3. Membrana compuesta de múltiples poros

Los resultados obtenidos en la sección anterior para un sistema poro-celda sencillo se pueden extender a las membranas con más poros siempre y cuando todos los poros estén abiertos a ambos extremos y no se conecten con otros. En este caso, el flujo total a través de la membrana compuesta de P poros es simplemente la suma de todos los flujos individuales, es decir, $H_t = \sum_{s=1}^M H_p$, donde hemos añadido un subíndice p al flujo en la Eq. (5.9) con el fin de hacer hincapié en que el flujo es diferente para cada uno de los poros indexados por p . En este caso, es fácil demostrar que la **conductividad total de la membrana** $1/\rho_p$ es la suma de las conductividades individuales como en un circuito en paralelo:

$$\frac{1}{\rho_p} = \sum_{p=1}^P \frac{1}{\rho_{s,p}} \quad (5.25)$$

donde cada $\rho_{s,p}$ viene dado por la Ec. (5.11). Si ahora suponemos que la membrana tiene una anchura W y longitud L , el flujo total en este sistema está dada por una ecuación similar a la Eq. (5.16) pero con coeficiente de difusión efectiva D_m para la membrana [5.13]. Por lo tanto, podemos deducir una expresión equivalente a la Eq. (5.17), donde la conductividad total es ahora la suma sobre todos los poros. En este caso,

$$D_m = \frac{L}{W} \sum_{p=1}^P \frac{1}{\rho_{s,p}}. \quad (5.26)$$

Para una membrana compuesta de P poros, la **porosidad** de la membrana es la suma de todos los volúmenes internos dividido por el volumen total. Utilizando la Ec. (5.18), tenemos

$$\phi_m = \frac{\sum_{p=1}^P \int_0^L w_p(x) dx}{L \cdot W}, \quad (5.27)$$

donde w_p es la anchura de cada poro. Esta ecuación se puede escribir en términos del promedio discreto sobre los poros $\langle f(p) \rangle_P = \frac{1}{P} \sum_{p=1}^P f(p)$ como

$$\phi_m = \frac{\langle \langle w_p(x) \rangle_X \rangle_P}{W/P}. \quad (5.28)$$

En este caso, el uso de la última ecuación en Ec. (5.26) resulta en

$$D_m = \frac{\phi_m}{\langle \langle w_p(x) \rangle_X \rangle_P} \left\langle \left\langle \frac{1}{D_{FJ,p}(x) w_p(x)} \right\rangle_X^{-1} \right\rangle_P. \quad (5.29)$$

Esta ecuación demuestra que la difusividad de una membrana depende del promedio de la difusividad individual de los poros. En el caso de una membrana de infinitos poros, el promedio discreto en los poros se puede cambiar por un promedio continuo a lo largo de la dirección vertical, siempre que la función de distribución de probabilidad de la geometría interna se conozca en función de y . Se espera que los promedios a lo largo de las coordenadas x y y no se pueden intercambiar, al menos que algunas simplificaciones se lleven a cabo. Esto significa que, para este tipo de materiales, una función de distribución de probabilidad de la geometría interna sólo en términos de longitudes y secciones transversales no parece una herramienta apropiada en la descripción de flujo efectivo. Sin embargo, en materiales artificiales donde la forma de los poros y su arreglo específico pueden ser controlados, esto no es un problema, ya que el modelo que hemos estudiado aquí proporciona las herramientas para estudiar la membrana cuando la geometría y el número de poros se conocen.

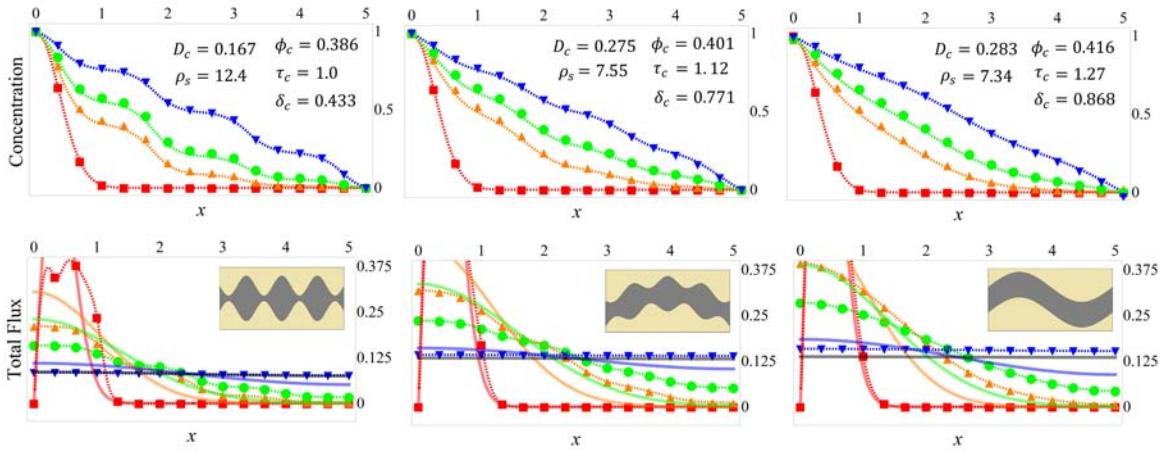


Figura 5.2: Concentración (arriba) y flujos totales (abajo) como función de la posición y el tiempo. El tiempo es representado por diferentes colores, siendo el rojo la condición inicial y azul el estado estacionario (t_{max}). Valores intermedios en naranja y verde son $t_{max}/10$ y $t_{max}/5$, respectivamente. Cada columna corresponde al sistema poro-celda dibujado en el recuadro. Los valores de referencia para el largo y ancho de la celda son $W = 2.5$ $L = 5$, respectivamente. En la línea sólida negra se dibuja la solución estacionaria de la Ec. (5.31) que suele alcanzarse a tiempos posteriores que la solución real (línea azul punteada). Los tiempos de estado estacionario (en azul) $t_{max} = 25, 25$ y 15 respectivamente. El valor del coeficiente de difusión en ausencia de confinamiento es fijado en $D_0 = 1$.

5.3. Comparación entre los flujos dados por diferentes coeficientes de difusión

Con el fin de ejemplificar el uso del coeficiente de difusión eficaz y su relación con el coeficiente de difusión espacial del esquema de FJ en un sistema poro-celda, vamos a comparar los flujos totales dadas por tres modelos diferentes. En todos los modelos, las condiciones de contorno en los extremos de los poros son $C(x = 0) = C_0$ y $C(x = L) = C_N = 0$.

Ecuación de difusión Primero resolvemos la ecuación de difusión original

$$\frac{\partial C_{2D}}{\partial t} = D_0 \left[\frac{\partial^2 C_{2D}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{2D}}{\partial y^2} \right], \quad (5.30)$$

con condiciones de frontera de flujo nulo en las paredes de los poros. Una vez resuelta esta ecuación para $C_{2D}(x, y)$, se calcula la concentración promedio en x usando $C_{A2D}(x, t) = \frac{1}{w(x)} \int_w C_{2D}(x, y, t) dy$ [5.22]. En este caso, el flujo reducido por unidad de área es de $J = -D_0 dC_{a2D}/dx$ y el flujo total de partículas es $H_{2D}(x, t) = -D_0 w(x) \frac{dC_{a2D}}{dx}$.

Modelo de Fick-Jacobs En esta aproximación, se resuelve directamente la Ec. (5.2). El flujo por unidad de superficie se puede aproximar como $J = -D_{FJ}(x) dC_{FJ}/dx$ donde $D_{FJ}(x)$ se da en la Eq. (5.3) y el flujo total es

$$H_{FJ}(x, t) = -D_{FJ}(x) w(x) \frac{dC_{FJ}}{dx}. \quad (5.31)$$

Modelo de poro en celda Para el modelo poro en celda resolvemos para la concentración C_{cell} como:

$$\frac{\partial C_{cell}}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 C_{cell}}{\partial x^2}, \quad (5.32)$$

El flujo por unidad de área transversal es $J = -D_c(x) \frac{dC_{cell}}{dx}$, donde D_c está dado por Ec. (5.22) y el flujo total es entonces

$$H_{cell}(x, t) = -D_c W \frac{dC_{cell}}{dx}. \quad (5.33)$$

En la solución de los tres esquemas diferentes, se utilizaron métodos numéricos estándar. Para los detalles, ver Ref. [5.22]. En la Fig. 5.2 representamos gráficamente las concentraciones y los flujos totales de los diferentes enfoques para los tres sistemas poro-celda diferentes esbozadas en el recuadro de cada columna. En el panel superior de la Fig. 5.2, representamos gráficamente la concentración. Se compara la concentración de los modelos bidimensionales

originales (marcadores), Eq. (5.30), y el esquema de FJ (líneas punteadas), Ec. (5.2). Cada color corresponden a diferentes tiempos siendo el rojo la condición inicial y en azul el estado estacionario. Como se puede observar, la concentración dentro de los tres poros irregulares se describe bien con el esquema de FJ, incluso para tiempos transitorios [5.22]. Esto demuestra la validez del régimen de FJ en el poro que hemos utilizado.

En la fila inferior de la Fig. 5.2 se comparan los flujos totales del esquema de FJ en las Eqs. (5.31) y (5.33) para los mismos cuatro tiempos que el panel superior. Como se puede ver, el flujo macroscópico (líneas continuas) se puede estimar en alguna aproximación de la Ec. (5.32). Esta solución da concentraciones más altas en el principio del proceso debido al hecho de que la concentración en la celda se mide en todo el volumen. Sin embargo, cuando se ha alcanzado el tiempo estacionario, el número total de partículas en el interior del poro (línea azul discontinua) está bien modelado por la descripción efectiva (línea de color negro sólido). De los últimos ejemplos, se puede concluir que el uso de cantidades macroscópicas tales como la porosidad, tortuosidad y el factor de constricción en las membranas puede relacionarse con las propiedades geométricas específicas de la estructura de poros utilizando el esquema que se presenta en este trabajo a través de la Ec. (5.22). Para los tres ejemplos de sistemas poro-celda, la resistencia interna, porosidad, tortuosidad, difusividad y el factor de constricción que se encuentran en las Ecs. (5.12), (5.18), (5.20), (5.21) y (5.23), respectivamente, se muestran en la inserción de la parte superior fila.

5.4. Discusión y conclusiones

En este trabajo hemos encontrado la relación que existe entre el coeficiente de difusión local $D_{FJ}(x)$ del modelo de Fick-Jacobs y el coeficiente de difusión efectiva de una membrana compuesta de poros paralelos de formas irregulares. Con este fin, hemos utilizado argumentos de conservación simples donde cada sección del poro puede ser tratada de la misma manera que una resistencia eléctrica. Esto nos ha permitido generalizar la expresión encontrada por Festa y d'Agliano [5.14] que está restringida para los poros periódicos y horizontales. Además, nuestro enfoque nos ha permitido dar una expresión cerrada para el factor de constricción que, junto con la porosidad y tortuosidad, se emplean habitualmente en la caracterización de materiales porosos.

El coeficiente de difusión efectivo que hemos encontrado permite obtener buenos resultados para estimar el flujo estacionario de partículas. Este éxito se basa en el hecho de que hemos relacionado la geometría interna del poro con cantidades macroscópicas de interés. A partir de los resultados de la Fig. 5.2 donde es claro que el flujo se estima mejor en los poros horizontales que en los poros de alta sinuosidad, podemos concluir que un mayor orden de

aproximación en los argumentos de conservación en la Ec. (5.7) o en el coeficiente de difusión en Ec. (5.3) pueden ser considerados en el futuro con el fin de mejorar nuestros resultados. Además, creemos que, de acuerdo con el razonamiento realizado en la Ec. (5.7), una mejor aproximación a la tortuosidad de los poros esbozados en la Fig. 5.2 es considerar la trayectoria mínima a lo largo de un poro y no la tortuosidad geométrica descrito a través de la línea media. Sin embargo, en términos generales, los resultados dados en este trabajo son muy conveniente para poros cuya longitud es mucho mayor que su anchura.

Por último, un aspecto interesante para estudiar en el futuro es la relación entre la Eq. (5.29) y una posible distribución de los poros a lo largo de todo el volumen. Esto es, nos gustaría saber si las dos integrales de la Eq. (5.29), primero a lo largo de la dirección longitudinal de transporte (en x), y luego a lo largo de toda la distribución vertical de poros (en y) se pueden llevar a cabo de forma independiente. En otras palabras, queremos saber si, bajo algunas suposiciones razonables, es posible utilizar una distribución volumétrica de la geometría de los poros como suele suponerse en los modelos de capilares paralelos [5.28, 5.8]. Estos modelos utilizan hipótesis sobre la direccionalidad de los poros, el flujo en las uniones y la exclusión de poros cerrados que no necesariamente se cumplen en un sistema como el nuestro. Sin embargo, con el fin de estudiar esta posibilidad, un estudio sobre la interconexión de los poros utilizando el modelo FJ debe llevarse a cabo primero.

Bibliografía

- [5.1] BEAR, J. *Dynamics of Fluids in Porous Media*. Dover publications, 1988.
- [5.2] BEREZHKOVSII, A., PUSTOVOIT, M., AND BEZRUKOV, S. Diffusion in a tube of varying cross section: Numerical study of reduction to effective one-dimensional description. *The Journal of Chemical Physics* 126, 13 (2007), 134706.
- [5.3] BEREZHKOVSII, A. M., DAGDUG, L., AND BEZRUKOV, S. M. Range of applicability of modified Fick-Jacobs equation in two dimensions. *The Journal of Chemical Physics* 143, 16 (2015), 164102.
- [5.4] BERG, C. F. Permeability description by characteristic length, tortuosity, constriction and porosity. *Transport in Porous Media* 103, 3 (2014), 381–400.
- [5.5] BOSI, L., GHOSH, P. K., AND MARCHESONI, F. Analytical estimates of free brownian diffusion times in corrugated narrow channels. *The Journal of Chemical Physics* 137, 17 (2012), 174110.
- [5.6] BRADLEY, R. M. Diffusion in a two-dimensional channel with curved midline and varying width: reduction to an effective one-dimensional description. *Physical Review E* 80, 6 (2009), 061142.
- [5.7] BURADA, P. S., SCHMID, G., REGUERA, D., RUBI, J., AND HÄNGGI, P. Biased diffusion in confined media: Test of the Fick-Jacobs approximation and validity criteria. *Physical Review E* 75, 5 (2007), 051111.
- [5.8] BURGANOS, V., AND SOTIRCHOS, S. V. Diffusion in pore networks: effective medium theory and smooth field approximation. *AIChE journal* 33, 10 (1987), 1678–1689.
- [5.9] CARMAN, P. C. Fluid flow through granular beds. *Transactions-Institution of Chemical Engineeres* 15 (1937), 150–166.
- [5.10] COUTELIERIS, F. A., AND DELGADO, J. M. *Transport Processes in Porous Media*, vol. 20. Springer-Verlag, Heidelberg, 2012.

- [5.11] DORFMAN, K. D., AND YARIV, E. Assessing corrections to the Fick–Jacobs equation. *The Journal of Chemical Physics* 141, 4 (2014), 044118.
- [5.12] DULLIEN, F. A. *Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure*. Academic press, 2012.
- [5.13] EPSTEIN, N. On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media. *Chemical Engineering Science* 44, 3 (1989), 777–779.
- [5.14] FESTA, R., AND D’AGLIANO, E. G. Diffusion coefficient for a brownian particle in a periodic field of force: I. large friction limit. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 90, 2 (1978), 229–244.
- [5.15] FOGLER, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice-Hall International, London, 1999.
- [5.16] FREIJER, J. I. Calibration of jointed tube model for the gas diffusion coefficient in soils. *Soil Science Society of America Journal* 58, 4 (1994), 1067–1076.
- [5.17] HOLZER, L., IWANSCHITZ, B., HOCKER, T., KELLER, L., PECHO, O., SARTORIS, G., GASSER, P., AND MUENCH, B. Redox cycling of ni–ysz anodes for solid oxide fuel cells: Influence of tortuosity, constriction and percolation factors on the effective transport properties. *Journal of Power Sources* 242 (2013), 179–194.
- [5.18] HOLZER, L., WIEDENMANN, D., MÜNCH, B., KELLER, L., PRESTAT, M., GASSER, P., ROBERTSON, I., AND GROBÉTY, B. The influence of constrictivity on the effective transport properties of porous layers in electrolysis and fuel cells. *Journal of Materials Science* 48, 7 (2013), 2934–2952.
- [5.19] HOOGSCHAGEN, J. Diffusion in porous catalysts and adsorbents. *Industrial & Engineering Chemistry* 47, 5 (1955), 906–912.
- [5.20] KALINAY, P., AND PERCUS, J. Projection of two-dimensional diffusion in a narrow channel onto the longitudinal dimension. *The Journal of Chemical Physics* 122, 20 (2005), 204701.
- [5.21] KÄRGER, J., RUTHVEN, D. M., AND THEODOROU, D. N. *Diffusion in Nanoporous Materials*. John Wiley & Sons, New York, 2012.
- [5.22] LEDESMA-DURÁN, A., HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, S. I., AND SANTAMARÍA-HOLEK, I. Generalized Fick–Jacobs approach for describing adsorption–desorption kinetics in

- irregular pores under nonequilibrium conditions. *The Journal of Physical Chemistry C* 120, 14 (2016), 7810–7821.
- [5.23] LETELLIER, M., FIERRO, V., PIZZI, A., AND CELZARD, A. Tortuosity studies of cellular vitreous carbon foams. *Carbon* 80 (2014), 193–202.
- [5.24] MANICKAM, S. S., GELB, J., AND MCCUTCHEON, J. R. Pore structure characterization of asymmetric membranes: Non-destructive characterization of porosity and tortuosity. *Journal of Membrane Science* 454 (2014), 549–554.
- [5.25] MARTENS, S., LÖBER, J., AND ENGEL, H. Front propagation in channels with spatially modulated cross section. *Physical Review E* 91, 2 (2015), 022902.
- [5.26] MARTENS, S., SCHMID, G., SCHIMANSKY-GEIER, L., AND HÄNGGI, P. Entropic particle transport: Higher-order corrections to the Fick-Jacobs diffusion equation. *Physical Review E* 83, 5 (2011), 051135.
- [5.27] MICHAELS, A. S. Diffusion in a pore of irregular cross section—a simplified treatment. *AIChE Journal* 5, 2 (1959), 270–271.
- [5.28] NICHOLSON, D., AND PETROPOULOS, J. Capillary models for porous media I. two-phase flow in a serial model. *Journal of physics D: Applied physics* 1, 10 (1968), 1379.
- [5.29] NICHOLSON, D., AND PETROPOULOS, J. Capillary models for porous media: Iv. flow properties of parallel and serial capillary models with various radius distributions. *Journal of Physics D: Applied Physics* 6, 14 (1973), 1737.
- [5.30] OGAWA, N. Diffusion in a curved tube. *Physics Letters A* 377, 38 (2013), 2465–2471.
- [5.31] PARASKEVA, C., BURGANOS, V., AND PAYATAKES, A. Three-dimensional trajectory analysis of particle deposition in constricted tubes. *Chemical Engineering Communications* 108, 1 (1991), 23–48.
- [5.32] PAYATAKES, A., AND NEIRA, M. A. Model of the constricted unit cell type for isotropic granular porous media. *AIChE Journal* 23, 6 (1977), 922–930.
- [5.33] PAYATAKES, A. C., TIEN, C., AND TURIAN, R. M. A new model for granular porous media: Part I. model formulation. *AIChE Journal* 19, 1 (1973), 58–67.
- [5.34] PINEDA, I., AND DAGDUG, L. Projection of two-dimensional diffusion in narrow asymmetric channels onto the longitudinal direction. *The Journal of Chemical Physics* 1579, 1 (2014), 121–129.

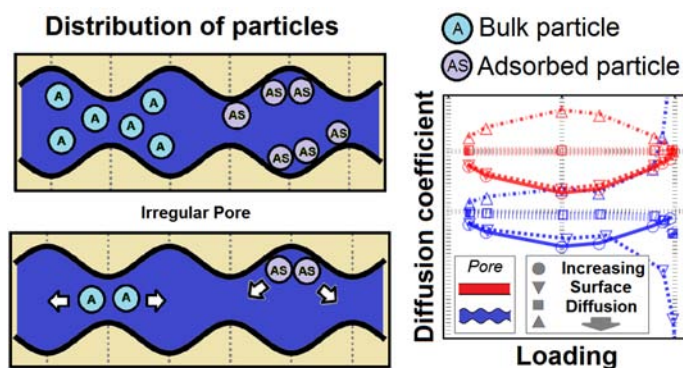
- [5.35] REGUERA, D., AND RUBI, J. Kinetic equations for diffusion in the presence of entropic barriers. *Physical Review E* 64, 6 (2001), 061106.
- [5.36] SATTERFIELD, C. N. *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*. The MIT Press, 1970.
- [5.37] SHEN, L., AND CHEN, Z. Critical review of the impact of tortuosity on diffusion. *Chemical Engineering Science* 62, 14 (2007), 3748–3755.
- [5.38] TIEN, C., TURIAN, R. M., AND PENDSE, H. Simulation of the dynamic behavior of deep bed filters. *AIChE Journal* 25, 3 (1979), 385–395.
- [5.39] VAN BRAKEL, J., AND HEERTJES, P. Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 17, 9 (1974), 1093–1103.
- [5.40] WIEDENMANN, D., KELLER, L., HOLZER, L., STOJADINović, J., MÜNCH, B., SUAREZ, L., FUMEY, B., HAGENDORFER, H., BRÖNNIMANN, R., MODREGGER, P., ET AL. Three-dimensional pore structure and ion conductivity of porous ceramic diaphragms. *AIChE Journal* 59, 5 (2013), 1446–1457.
- [5.41] ZALC, J. M., REYES, S. C., AND IGLESIA, E. The effects of diffusion mechanism and void structure on transport rates and tortuosity factors in complex porous structures. *Chemical Engineering Science* 59, 14 (2004), 2947–2960.
- [5.42] ZWANZIG, R. Diffusion past an entropy barrier. *The Journal of Physical Chemistry* 96, 10 (1992), 3926–3930.

Capítulo 6

Difusión superficial y catálisis dentro de un poro irregular utilizando un esquema de Fick-Jacobs

Resumen

Utilizando una ecuación de balance de masa, dedujimos una ecuación efectiva para la concentración de partículas adsorbidas que considera la difusión superficial de partículas y un proceso de adsorción/desorción dentro de un poro de forma irregular. Esta ecuación, junto con la ecuación generalizada de Fick-Jacobs para la difusión en el bulk, nos permiten cuantificar el aumento en el flujo efectivo a través de un material poroso debido a la migración de un gas a lo largo de la superficie. Esta ecuación para la concentración superficial tiene una estructura similar a la bien conocida ecuación de Fick-Jacobs y toma en cuenta la forma del poro explícitamente en la ecuación a través de la anchura y longitud de las paredes. Esto hace de nuestro modelo una herramienta muy importante en la comprensión de la interacción de la difusión y la adsorción en materiales porosos donde la forma de los poros es conocida. En este trabajo se predice el perfil de cobertura superficial en función de la geometría, los coeficientes de difusión y la isoterma del proceso en varias situaciones ilustrativas que permiten demostrar que los coeficientes de transferencia de masa efectivos aumentan con la difusión superficial, que la difusión superficial puede dar lugar a flujos internos en direcciones opuestas entre partículas del bulk y las adsorbidas y, finalmente, que la difusividad de las partículas adsorbidas es mayor en las regiones estrechas del poro, en contraste con lo que sucede con las partículas en el bulk.



6.1. Introducción

La **difusión superficial** es la migración de partículas en el estado adsorbido y es la responsable de las inusuales tasas de transferencia de masa a través de medios porosos. Este proceso causa un flujo mayor del que se observaría si sólo se produjera una difusión en el bulk de partículas en un medio adsorbente [6.4]. En el último caso, las partículas adsorbidas se estancan en las paredes y pueden dejar su posición sólo por desorción al bulk. Sin embargo, bajo ciertas circunstancias del fluido y del sustrato, las partículas en el campo de adsorción pueden migrar a lo largo de la superficie produciendo un nuevo flujo que produce una difusividad aparente mayor que la difusividad de un proceso en el que la fase adsorbida es inmóvil [6.20].

Este capítulo se centra en la distribución de partículas para un poro irregular, tanto adsorbidas y en el bulk, cuando el tamaño de las partículas de fluido es insignificante comparado con el ancho del poro. Consideraremos no sólo la difusión de las partículas en el bulk, sino también la posible migración de las partículas adsorbidas debido a la difusión superficial. Este último proceso es de gran importancia en los procesos de adsorción debido a que en algunas ocasiones puede ser el responsable de la mayor parte del flujo efectivo de fluidos a través de medios porosos [6.21, 6.22, 6.23]. Este proceso se ha observado experimentalmente en medios porosos mediante métodos de resonancia nuclear donde se ha demostrado que el coeficiente de difusión superficial aumenta con la cobertura y la temperatura [6.28, 6.6].

La difusión de superficie se ha estudiado a nivel mesoscópico utilizando diferentes métodos experimentales (por ejemplo, el lecho de adsorción diferencial, el método de retardo temporal, el flujo molar constante y el método de permeación diferencial) [6.20]. En la mayoría de estos experimentos, algún fluido pasa a través del medio poroso donde la reducción del volumen disponible debido a la fase sólida se tiene en cuenta usando los parámetros de porosidad y tortuosidad. A continuación, se mide el flujo de partículas en función del tiempo. La diferencia entre el flujo neto y el que se esperaría si sólo la difusión en el bulk estuviera presente es atribuido al flujo de difusión superficial. Suponiendo una forma matemática para este flujo superficial y una isoterma particular para todo el proceso, es posible definir un coeficiente de difusión superficial como el parámetro de ajuste de las curvas de flujo en función del tiempo. Dos modelos característicos para este experimento son el modelo de Kapoor-Yang [6.11] y los modelos de Do y sus colaboradores [6.10, 6.5]. En ambos casos se supone que el sistema es isotérmico, que las partículas adsorbidas están en equilibrio local con las partículas del bulk, y que los flujos del bulk y de superficie pueden distinguirse con diferentes coeficientes de difusión con un valor constante a carga cero [6.20]. En todos los casos, el coeficiente de difusión superficial mide la proporcionalidad entre el gradiente de concentración a lo largo

de la partícula porosa y el exceso de flujo debido a la migración superficial, es decir, el flujo que no es debido a la difusión volumétrica. El problema con este tipo de enfoque es que la forma del coeficiente de difusión superficial depende directamente de la forma matemática asumida para el flujo en cierto experimento y, por lo tanto, la difusividad superficial parece una cuestión de modelo más que una cuestión de método, véase Ref. [6.20].

En este trabajo vamos a utilizar la idea de que el flujo volumétrico y superficial se pueden estudiar por separado de acuerdo a su propia ecuación. La gran diferencia con los esquemas tradicionales antes mencionados es que estudiaremos las difusividades efectivas de bulk y superficie a través de coeficientes de difusión que pueden medirse en el límite de carga cero a partir de experimentos más elementales de difusión de trazadores. Dado que estas mediciones se pueden llevar a cabo independientemente por otros métodos, nuestro modelo para un solo poro no depende en principio de la configuración experimental particular. Como se verá, esto significa que, mientras se conozca la forma del poro y el *msd* de las partículas adsorbidas a carga cero sobre la superficie, nuestra metodología permite estudiar con detalle la dependencia de las concentraciones de bulk y superficiales con la geometría irregular del poro y la isoterma.

Para realizar este análisis en poros de forma irregular, seguiremos un procedimiento similar al esquema de reducción de Fick-Jacobs (FJ) para la difusión en el bulk y usaremos dos ecuaciones reducidas de balance de masa para las concentraciones en el bulk y la superficie. El principal objetivo de este trabajo es deducir una ecuación reducida para la concentración superficial que considere la difusión superficial y la adsorción/desorción que ocurren en la superficie del poro. Para la concentración en el bulk, utilizaremos el enfoque FJ generalizado deducido en la Ref. [6.19] y detallado en los capítulos previos que considera tanto la difusión en el bulk como los intercambios químicos con las paredes.

En el estudio de la difusión dentro de un poro irregular, el enfoque FJ considera que, si el poro es suficientemente largo en comparación con su anchura, sólo la dirección a lo largo del poro (la dirección longitudinal) es de interés para las propiedades efectivas de transporte [6.30]. En este caso, los cambios de concentración en las direcciones transversales del poro se consideran despreciables en comparación con los cambios en la coordenada longitudinal [6.25]. Esto permite estudiar el proceso en términos de una sola ecuación que incorpora explícitamente los aspectos geométricos relevantes del transporte difusivo en la ecuación de FJ [6.30]. Sin embargo, cuando el gas dentro del poro también pueden intercambiar material con las paredes del poro, la ecuación de FJ generalizada deducida en el capítulo 3 y en la Ref. [6.19] considera no sólo la difusión Fickiana de partículas del bulk, sino también la adsorción/desorción de material a través de las paredes de poros irregulares. Esta ecuación para la concentración promedio de una sustancia en el bulk C_b es de la forma

$$\frac{\partial C_b}{\partial t}(x, t) = \frac{1}{\omega} \frac{\partial}{\partial x} \left[D_b \omega \frac{\partial C_b}{\partial x} \right] + \frac{\gamma}{\omega} r_b. \quad (6.1)$$

donde $D_b(x)$ es el coeficiente de difusión efectivo (que depende de la coordenada longitudinal x) y $r_b(C_b, x, t)$ es la tasa de adsorción/desorción justo en la superficie [6.19]. El subíndice b representa la concentración en el bulk. La importancia de esta ecuación generalizada de FJ es que incorpora explícitamente en la ecuación los tres factores geométricos relacionados con el transporte efectivo de los procesos de difusión y adsorción. En el caso de la difusión, los parámetros geométricos relevantes son el ancho de poro $w(x)$ y la línea media $h(x)$. El primer parámetro aparece directamente en la ecuación de FJ generalizada, y ambos aparecen en el coeficiente de difusión efectivo $D_b(x)$ que puede ser aproximado como [6.1]

$$D_b(x) = \frac{D_0}{1 + h_x^2(x) + \frac{1}{12} w_x^2}. \quad (6.2)$$

El subíndice x significa aquí derivación respecto a esta coordenada. Por otra parte, en el caso de adsorción, la cantidad geométrica relevante es la longitud de las paredes activas en la superficie del poro. Esto se cuantifica a través del factor $\gamma(x)$ que aparece en la Ec. (6.1). Si l_1 y l_2 son las longitudes de las dos paredes del poro, entonces $\int_0^L \gamma(x) dx = l_1 + l_2$ donde L es la longitud efectiva del poro [6.19], véase la Fig. 6.1. La ecuación (6.1) constituye una ecuación generalizada de Fick-Jacobs cuyas consecuencias estudiadas en el capítulo 4 y en Ref. [6.19] podrían resumirse como sigue: 1) el transporte difusivo de material puede reducirse por la presencia de jaulas estrechas en el canal; y 2) si los sitios activos están distribuidos homogéneamente a lo largo de las paredes de los poros y la fase adsorbida es inmóvil, entonces el material tiende a ser adsorbido/desorbido cerca de los cuellos de botella del poro. En un sistema donde los tiempos característicos de ambos procesos son del mismo orden, los dos últimos hechos plantean consecuencias interesantes sobre la distribución de material dentro de los poros con gargantas y jaulas, el factor de efectividad interna y el coeficiente de transferencia de masa [6.18, 6.27, 6.26].

El propósito de este trabajo es demostrar que la concentración superficial dentro de un solo poro obedece a una ecuación muy similar a la ecuación FJ generalizada, Ec. (6.1). Esta nueva ecuación para la concentración superficial nos permitirá cuantificar el intercambio de material que ocurre entre la fase volumétrica y superficial dentro de un poro de forma irregular. Por lo tanto, nuestro modelo es capaz de estudiar la interrelación que se produce entre la forma específica del poro y la difusión superficial. Como veremos, esto a su vez afecta la forma de las isothermas, la cobertura superficial y, lo que es más importante, el coeficientes de difusión aparente que puede medirse mediante experimentos de adsorción. Dado que se conoce la estructura geométrica de diversas estructuras porosas tales como las

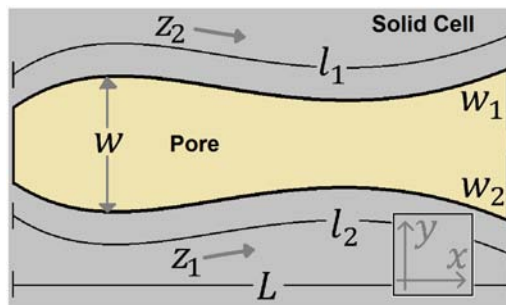


Figura 6.1: Geometría de un poro de longitud L y ancho $w(x) = w_2 - w_1$. Las dos paredes del poro están representadas por las funciones w_1 y w_2 . La longitud de las paredes es l_1 y l_2 , respectivamente. La coordenada z corre a lo largo de las paredes.

zeolitas, este estudio permite, en principio, predecir la concentración del material dentro de cada poro que ahora puede medirse mediante experimentos recientes de formación de imágenes [6.12, 6.8, 6.17, 6.29, 6.13].

El capítulo se organiza de la siguiente manera. En la sección 6.2 derivamos una ecuación para la concentración de partículas adsorbidas que tiene en cuenta los procesos de adsorción/desorción, la difusión superficial y la irregularidad geométrica de un poro bidimensional. Junto con la ecuación generalizada de Fick-Jacobs para las partículas en el bulk, estas dos ecuaciones nos permiten obtener toda la información relevante para la descripción reducida de los procesos de reacción-difusión dentro del poro. En la sección 6.3 se establece la relación de estas dos ecuaciones con el coeficiente de difusión macroscópico que se puede medir en una membrana y, por tanto, este trabajo establece cómo este coeficiente depende de la difusión molecular del fluido y del coeficiente de difusión superficial. En la sección 6.4 estudiamos algunos ejemplos ilustrativos que nos permiten establecer los alcances y ventajas de nuestro modelo. Finalmente, en la sección 6.5 comentamos y discutimos las conclusiones de este capítulo.

6.2. Ecuación para la concentración de partículas adsorbidas: difusión superficial y adsorción

En esta sección se presenta cómo estudiar los diferentes procesos que ocurren en la superficie de un poro irregular mediante el uso de un esquema de reducción donde todas las propiedades de transporte se proyectan a la dirección principal del poro. Por lo tanto, la idea de esta sección es presentar la ecuación del balance de masa para la concentración superficial que toma en cuenta la forma de las paredes y la difusión de partículas adsorbidas a lo largo de la superficie.

Para hacer esto es conveniente hacer una distinción entre los diferentes tipos de concentraciones que pueden medirse en un poro para partículas adsorbidas. Comencemos con la concentración volumétrica de una cantidad superficial $C_a(x, y, t)$. Esto mide la cantidad de partículas adsorbidas por unidad de volumen de poro. Esta es una cantidad conveniente para describir el proceso cuando sólo se conoce el volumen interno del poro. Dado que esta cantidad es difícil de estimar espacialmente dentro de un poro, a veces es suficiente usar la concentración promedio a lo largo de x donde el detalle del perfil vertical es despreciable y sólo los cambios longitudinales son significativos. Si las paredes de los poros están definidas por las funciones w_2 y w_1 este promedio transversal toma la forma

$$C_s(x, t) = \frac{1}{w(x)} \int_{w_1(x)}^{w_2(x)} C_a(x, y, t) dy, \quad (6.3)$$

donde $w(x) = w_2(x) - w_1(x)$ es la anchura del poro [6.19], véase la Fig. 6.1. Esta concentración media transversal C_s es una cantidad representativa cuando la variación de la concentración original C_a es insignificante a lo largo de y [6.19]. El número de partículas adsorbidas se obtiene integrando la concentración sobre todo el volumen interno del poro:

$$N(t) = \int_0^L \int_{w_1(x)}^{w_2(x)} C_a(x, y, t) dy dx = \int_0^L w(x) C_s(x, t) dx. \quad (6.4)$$

El uso de concentraciones volumétricas para partículas adsorbidas es un procedimiento general porque permite estimar las constantes de reacción cuando la forma del poro no se conoce, sino sólo los volúmenes internos y las concentraciones medias de alimentación y salida del material permeado.

Sin embargo, cuando uno está interesado en una ecuación de balance de masa para las partículas adsorbidas, parece más natural usar una ecuación de balance de masa que use una concentración medida como partículas por unidad de superficie. Así, el coeficiente de difusión superficial se puede medir con experimentos de difusión de trazadores a lo largo de la superficie adsorbida en el límite de carga nula. En este caso, el flujo superficial puede establecerse directamente para medir la concentración superficial (en mol /cm de longitud superficial), y el proceso se describe mejor con una coordenada que se extiende a lo largo de la pared del poro. Con el fin de considerar esta irregularidad, vamos a definir para cada una de las dos paredes numeradas por i , una coordenada que corre a lo largo de cada pared:

$$z_i(x) = \int_0^x \gamma_i(x') dx', \quad (6.5)$$

con $\gamma_i = \sqrt{1 + w_{i,x}^2}$ la densidad de longitud de la superficie i , véase la Fig. 6.1. Definamos $s_i(z, t)$ como la concentración superficial a lo largo de la pared i , es decir, como el número de partículas adsorbidas por unidad de longitud a lo largo de la superficie i . Esto significa que esta cantidad cuenta el número de moles a lo largo de cada superficie. El número de partículas adsorbidas se puede obtener integrando s_i a lo largo de la superficie i :

$$N_i(t) = \int_0^{l_i} s_i(z, t) dz = \int_0^L s_i(x, t) \gamma_i(x) dx. \quad (6.6)$$

donde $l_i = z_i(L)$. Por lo tanto, para encontrar una relación entre la concentración volumétrica C y las concentraciones superficiales s_i , se tiene que comparar (6.4) con (6.6) para ambas superficies, ya que el número de partículas debe ser el mismo en ambas representaciones. Por lo tanto tenemos:

$$w(x)C_s(x, t) = \sum_{i=1}^2 s_i(x, t) \gamma_i(x). \quad (6.7)$$

En el caso particular de un poro simétrico ($w'_1 = -w'_2$) tenemos $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma/2$. En estas situaciones limitantes, también podemos asumir que $s_1 = s_2 = s$ y, por lo tanto, podemos eliminar el subíndice i de la última ecuación y encontrar que

$$s(x, t) = \frac{w(x)}{\gamma(x)} C_s(x, t). \quad (6.8)$$

Esta ecuación establece que la constante de partición entre las concentraciones volumétricas y superficiales en un poro simétrico irregular es el factor $w(x)/\gamma(x)$.

Para considerar los procesos superficiales de difusión y adsorción podemos usar una simple ecuación de conservación de masa a lo largo de la superficie para $s(x, t)$. Si $D_s(z)$ es el coeficiente de difusión superficial y $r(z)$ es la velocidad superficial de reacción en cada superficie (en mol/cm s), usamos que la ecuación del balance de masa para las concentraciones superficiales es

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_s(z) \frac{\partial s}{\partial z} \right] + r_s. \quad (6.9)$$

Esta ecuación es válida para ambas superficies siempre y cuando el poro sea simétrico. Es importante destacar que en este modelo el coeficiente de difusión D_s se mide como la constante de proporcionalidad entre el flujo y la diferencia de concentración a lo largo de z . Por lo tanto, se puede estimar mediante la medición directa del *msd* de las partículas a lo largo de la superficie sólida en el límite de carga nula [6.24]. Tiene unidades de cm^2/s . Creemos que este

coeficiente de difusión superficial utilizado por nosotros en este modelo tiene un significado físico más fundamental que el utilizado en los modelos tradicionales de transferencia de masa [6.20].

Usando las Ecs. (6.5) y (6.7), y teniendo en cuenta que para un poro simétrico la longitud total de pared corresponde a la suma de sus dos paredes, tenemos

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{1}{w} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{4D_s}{\gamma} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{w C_s}{\gamma} \right) \right] + \frac{r_s}{w} \gamma. \quad (6.10)$$

Esta ecuación representa la concentración superficial como una función de la posición y el tiempo para un poro simétrico donde la difusión superficial y los procesos de adsorción/desorción ocurren dentro del poro. Como puede verse, la forma funcional de esta ecuación es similar a la de la Ec. (6.1). Tiene la ventaja de presentar la concentración superficial macroscópica en términos de la difusión de superficie (medida con D_s) y la reacción local en la pared del poro r_s . Como en el caso de la velocidad de reacción superficial en el bulk, r_s puede medirse como el flujo neto de partículas adsorbidas a través de la pared, es decir, como $r_s = \mathbf{J} \cdot \hat{n}$ donde \hat{n} es el vector normal de la pared que apunta hacia afuera [6.19].

Utilizando argumentos similares a los utilizados antes o por comparación directa de las Ecs. (6.1) y (6.10), queda claro que la relación entre la tasa de reacción volumétrica R_s (en mol/cm²s) y la velocidad de reacción justo en la superficie r_s (en mol/cm s) es [6.19]

$$r(x, t) = \frac{w(x)}{\gamma(x)} R(x, t). \quad (6.11)$$

Por lo tanto, en términos de tasas volumétricas, las Ecs. (6.1) y (6.10) toman la forma

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = \frac{1}{\omega} \frac{\partial}{\partial x} \left[D_b \omega \frac{\partial C_b}{\partial x} \right] + R_b. \quad (6.12a)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{1}{w} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{4D_s}{\gamma} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{w C_s}{\gamma} \right) \right] + R_s. \quad (6.12b)$$

El uso de las concentraciones volumétricas o superficiales para la fase adsorbida depende del tipo de conocimiento que se tenga del sistema. Cuando se sabe la tasa de adsorción/desorción de las partículas justo en la superficie (r_s y r_b), es más conveniente usar directamente las Ecs. (6.1) y (6.10). Sin embargo, como esta velocidad es usualmente desconocida, uno tiene que asumir una forma funcional para las tasas de reacción volumétrica R_b y R_s y luego ajustar el valor de los parámetros en los perfiles transitorios de concentración obtenidos usando las Ecs. (6.12). En cualquier caso, la ecuación reducida tiene en cuenta la irregularidad del poro a través de los factores geométricos relacionados con la anchura del poro $w(x)$ y la densidad de longitud de pared $\gamma(x)$. En estas ecuaciones reducidas, el coeficiente de

difusión superficial puede depender de la posición considerando directamente el efecto de deformaciones y defectos en la superficie [6.3] o indirectamente a través de la dependencia del coeficiente de difusión sobre la cobertura en la superficie [6.9, 6.12].

6.3. Coeficiente de difusión aparente

En esta sección vamos a establecer cómo la difusión superficial puede afectar la transferencia de masa a través del poro y cómo la difusión efectiva de partículas en el bulk y la superficie son afectadas por la cobertura. En esta sección, se supondrá que se conoce la isoterma de la reacción.

Consideremos los cambios totales de concentración del material de alimentación. El flujo total debe ser la suma de los flujos de bulk y superficie [6.10, 6.5, 6.11]. Dado que las concentraciones volumétricas se miden a lo largo del mismo volumen (el espacio vacío del poro), esta hipótesis sobre los flujos se puede expresar en términos de concentraciones como:

$$C_t = C_b + C_s, \quad (6.13)$$

donde C_t es la concentración total del fluido dentro del poro, ya sea en el bulk o en fase adsorbida en la superficie. El cambio temporal de esta cantidad obedece a $\frac{\partial C_t}{\partial t} = \frac{\partial C_b}{\partial t} + \frac{\partial C_s}{\partial t}$, y por tanto las Ecs. (6.12) se pueden combinar en

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = \frac{1}{\omega} \frac{\partial}{\partial x} \left[D_b \omega \frac{\partial C_b}{\partial x} + \frac{4 D_s}{\gamma} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{w C_s}{\gamma} \right) \right]. \quad (6.14)$$

donde hemos utilizado que $R_b = -R_s$ en una adsorción/desorción equimolar. Esto significa que para cada reacción de adsorción una partícula sale del bulk y entra en el campo de adsorción superficial, y lo contrario para la reacción de desorción. En esta última ecuación, el flujo difusivo total por unidad de área J_t puede obtenerse dividiendo por $w(x)$ el término entre paréntesis cuadrados, y por lo tanto

$$J_t = J_b + J_s, \quad (6.15)$$

donde los flujos en el bulk y superficial en este esquema reducido son

$$J_b = -D_b \frac{\partial C_b}{\partial x}, \quad (6.16a)$$

$$J_s = -\frac{4 D_s}{\gamma w} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{w C_s}{\gamma} \right). \quad (6.16b)$$

Con el fin de relacionar estas cantidades con las macroscópicas, consideremos el flujo de la concentración total

$$J_t = -D_t \frac{\partial C_t}{\partial x}, \quad (6.17)$$

donde D_t es el coeficiente de difusión aparente. Debe observarse que esta expresión considera solamente la cantidad de fluido en ambos lados de una membrana sin consideración de los procesos internos, es decir, sin distinguir las partículas absorbidas de las del bulk. Por lo tanto, estas son las cantidades que pueden ser más fácilmente medidas en experimentos. De las Ecs. (6.15) y (6.17) sabemos que el coeficiente de difusión aparente depende de ambos flujos. Para estimar esta dependencia, utilicemos que para cualquier función $f(x)$, tenemos $\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial C_t} \frac{\partial C_t}{\partial x}$. Sustituyendo esta relación en las derivadas parciales de la Ec. (6.16) y comparando con la ecuación (6.17), tenemos que el **coeficiente de difusión aparente** se puede escribir como

$$D_t = D_{FJ} \frac{\partial C_b}{\partial C_t} + \frac{4D_s}{\gamma^2} \frac{\partial C_s}{\partial C_t}. \quad (6.18)$$

Si se conoce la isoterma de los procesos de reacción de adsorción/desorción, $C_s = C_s(C_b)$, entonces las derivadas parciales en la ecuación anterior se pueden estimar a partir de la **velocidad de conversión**

$$\lambda \equiv \frac{\partial C_s}{\partial C_b}. \quad (6.19)$$

En estos términos, y usando la ecuación (6.13), tenemos que

$$D_t(\lambda, x) = D_b^0 + D_s^0, \quad (6.20)$$

donde los coeficientes de difusión local son

$$D_b^0 \equiv D_b \frac{1}{1 + \lambda}, \quad (6.21a)$$

$$D_s^0 \equiv \frac{4D_s}{\gamma^2} \frac{\lambda}{1 + \lambda}. \quad (6.21b)$$

Suponiendo que $\lambda \geq 0$, esta ecuación establece que la difusión local de bulk D_b^0 disminuye con λ y, en contraste, la difusión efectiva superficial D_s^0 aumenta con la tasa de conversión. La Eq. (6.20) es muy importante porque relaciona el coeficiente de difusión medido a partir de los experimentos con las difusividades en el bulk y la superficie, dadas a través de D_b y D_s , siempre y cuando la isoterma del proceso y la geometría interna del poro se conozcan. Por lo tanto, si ambos procesos de difusión son más lentos que el proceso de adsorción/desorción,

es posible usar la isoterma para encontrar λ y estimar D_t de la Ec. (6.20). Más importante aun, la ecuación (6.21) muestra que la difusividad aparente definida en la ecuación (6.20) depende de x en un poro irregular. Esta dependencia se da a través del coeficiente de difusión en el bulk D_b que depende a su vez de la porosidad, tortuosidad y constricción del poro (6.2), y también a través de D_s que se supone constante a carga cero pero que puede depender localmente de la arquitectura específica de los poros (curvatura, tensión, defectos, etc.). Esto será más claro con los ejemplos ilustrativos de la sección 6.4. Por último, otro hecho a destacar es el carácter local de los coeficientes de difusión D_b^0 y D_s^0 en las Ecs. (6.21), ya que dependen de los perfiles de concentración y la geometría del poro.

6.3.1. Coeficiente de difusión de una membrana

Para entender la importancia del coeficiente de difusión aparente $D_t(x)$ definido en (6.20), en esta sección vamos a establecer cómo relacionarlo con el coeficiente de difusión efectivo de una membrana que estudiamos en el capítulo 5.

En ausencia de reacciones de adsorción/desorción, en el capítulo anterior, capítulo 5, se demostró que el coeficiente de difusión local de un poro D_b en Ec. (6.2) puede estar relacionado con el coeficiente macroscópico de una membrana D_m si la porosidad ϕ y la tortuosidad τ de la membrana se conocen. Esto se da a través de la relación $D_m = D_0 \frac{\phi}{\tau} \delta_b$ donde δ_b es el factor de constricción del poro y mide la resistencia intrínseca al flujo de un poro debido a su corrugación. En esta expresión D_0 es el coeficiente de difusión molecular en ausencia de confinamiento. Para un poro simétrico, este factor de constricción viene dado por

$$\frac{1}{D_0 \delta_b} = \left\langle \frac{1}{D_b(x) w(x)} \right\rangle \langle w(x) \rangle, \quad (6.22)$$

donde los corchetes denotan el promedio espacial. Este resultado es válido para el caso en el que sólo ocurre difusión en el bulk.

Sin embargo, en el caso del proceso general que estamos considerando aquí, donde la adsorción/desorción y la difusión superficial están también presentes, estos resultados pueden ser extendidos usando los mismos argumentos dados en el capítulo 5. Por lo tanto, si asumimos que la difusividad efectiva de una membrana donde se producen estos procesos tiene la forma

$$D_m = D_0 \frac{\phi}{\tau} \delta_t, \quad (6.23)$$

entonces el factor de constricción generalizado δ_t tiene la forma

$$\frac{1}{D_0 \delta_t} = \left\langle \frac{1}{D_t(x) w(x)} \right\rangle \langle w(x) \rangle. \quad (6.24)$$

esto es, en el caso general tenemos que reemplazar $D_b \rightarrow D_t$ en la Ec. (6.22). Usando las Ecs (6.20) en la ecuación (6.24) esto resulta en

$$\frac{1}{D_0 \delta_t} = \left\langle \frac{1 + \lambda(x)}{[D_b + \lambda(x) \frac{4D_s}{\gamma^2}] w(x)} \right\rangle \langle w(x) \rangle. \quad (6.25)$$

En el límite $D_s \lambda \lll D_b$, el factor de constricción generalizado puede dividirse artificialmente en dos términos: uno que considere solamente la resistencia geométrica a través del factor de constricción δ_b definido en la Ec. (6.22), y un segundo término que depende del tipo de proceso de reacción que ocurre en la pared y que llamamos δ_s . En este caso, δ_t puede escribirse como

$$\frac{1}{\delta_t} = \frac{1}{\delta_b} + \frac{1}{\delta_s}, \quad (6.26)$$

donde la contribución mayoritaria está dada por δ_b en la Ec. (6.24) y δ_s se puede encontrar de las Ecs. (6.25) y (6.26) como:

$$\frac{1}{D_0 \delta_s} = \left\langle \left(\frac{\lambda}{D_b w(x)} \right) \left(\frac{1 - \Delta}{1 + \Delta \lambda} \right) \right\rangle \langle w(x) \rangle, \quad (6.27)$$

donde $\Delta \equiv \frac{4D_s}{\gamma^2 D_b}$. Dado que esta constricción δ_s se debe al proceso de adsorción/desorción, la Ec. (6.26) demuestra que la conductividad total de un poro donde se produce la difusión y adsorción es la suma de la conductividad intrínseca del poro $1/\delta_b$, debido a la corrugación geométrica del poro y la conductividad debida al proceso de adsorción $1/\delta_s$.

Finalmente, si ambos procesos de difusión son los pasos más lentos en el proceso de adsorción, la isoterma nos permite encontrar una solución aproximada para la distribución de las concentraciones de bulk y superficie. Esto puede hacerse haciendo el lado derecho de la Ec. (6.14) igual a cero. En este caso tenemos que resolver

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[D_b w \frac{\partial C_b}{\partial x} + \frac{4D_s}{\gamma} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{w C_s}{\gamma} \right) \right] = 0, \quad (6.28)$$

ya sea para C_b o C_s conociendo la isoterma $C_s(C_b)$. Ésta es una ecuación diferencial parcial de segundo orden en x y, por lo tanto, puede ser resuelta para C_b , C_s o C_t usando Eq. (6.13) si las condiciones de frontera en los dos extremos del poro son conocidas. Se estudiará la relación de esta ecuación con el coeficiente de permeabilidad superficial y la carga media en un trabajo futuro. En el presente, sólo señalaremos el hecho de que esta ecuación permite encontrar un valor aproximado para la cobertura superficial promedio dentro de un poro irregular.

En la siguiente sección, ilustraremos los efectos que tienen la geometría irregular y la

difusión superficial en el coeficiente de difusión aparente. Es importante mencionar que ninguno de los siguientes ejemplos es exhaustivo, pero todos ilustran las ventajas y el alcance de nuestro modelo.

6.4. Ejemplos ilustrativos

6.4.1. Forma de los coeficientes de difusión en un poro rectangular

Primero ejemplificamos los efectos debido a la carga en los coeficientes de difusión locales D_b^0 y D_s^0 definidos en la Ec. (6.21). Esto es, queremos ilustrar la importancia relativa de la difusión superficial y volumétrica en función de la adsorción en la pared. Por lo tanto, consideramos primero un proceso de adsorción/desorción en un poro rectangular para dos isothermas bien conocidas. En el caso de un poro rectangular, $w(x) = \text{cte}$, $D_b = D_0$ y $\gamma = 2$ todos son constantes. En estos ejemplos, asumiremos que el coeficiente de difusión superficial D_s también es constante. Si suponemos que los pasos de reacción son más rápidos que los de difusión, se puede usar directamente la isoterma del proceso para estimar λ en la Ec. (6.19).

Isoterma de Langmuir En este caso, la tasa volumétrica de adsorción/desorción está dada por

$$R_L = k^+(C_v C_b - K_L C_s) \quad (6.29)$$

donde $K_{Lang} = k^-/k^+$ es la constante de equilibrio y $C_v = C_s^0 - C_s$ la concentración volumétrica de sitios vacantes. C_s^0 es la concentración de saturación. La isoterma $R_L = 0$ da

$$C_s(C_b) = \frac{C_s^0 C_b}{K_L + C_b}. \quad (6.30)$$

El término λ definido en la Ec. (6.19) se puede escribir en el término de la ocupación superficial $\theta = C_s/C_s^0$ y el parámetro $\alpha \equiv \frac{C_s^0}{K}$, resultando en $\lambda = \alpha(1 - \theta)^2$. En este caso, el coeficiente de difusión local definido en la Ec. (6.20) es

$$D_t = D_0 \frac{1}{1 + \alpha(1 - \theta)^2} + D_s \frac{\alpha(1 - \theta)^2}{1 + \alpha(1 - \theta)^2}. \quad (6.31)$$

Los tres coeficientes de difusión locales derivados de esta relación y la Ec. (6.20) se representan gráficamente en la Fig. 6.2 en términos de la carga θ . En este caso, el coeficiente de difusión volumétrica D_b^0 aumenta con la carga y la superficial D_s^0 disminuye con θ . Esto significa que la difusión superficial local dentro de una región saturada de partículas adsorbidas a lo largo de la pared no es relevante para el flujo efectivo definido en la Ec. (6.17) ya que, en el

estado de carga completa, no hay cambios en la migración neta de partículas. Esto constituye una diferencia en la definición de D_s^0 con el coeficiente de difusión superficial efectivo que se mediría usando modelos Darken o HIO macroscópicos, donde el coeficiente de difusión superficial neto aumenta con la carga [6.10, 6.9].

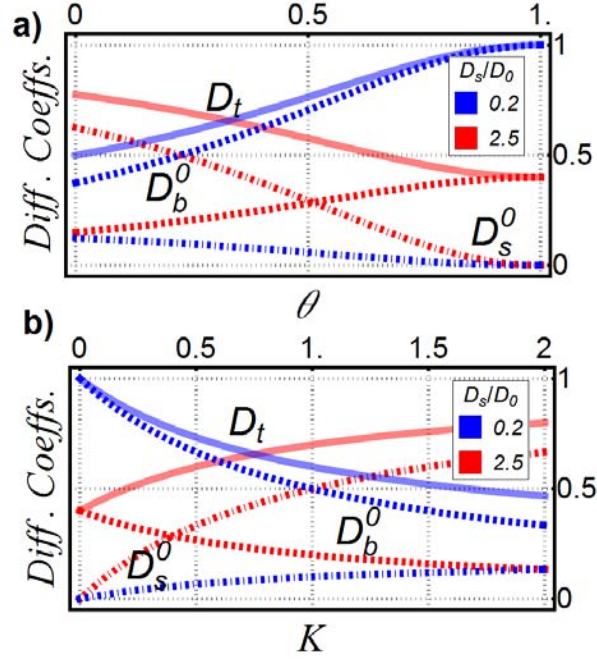


Figura 6.2: Coeficientes de difusión local definidos en las ecuaciones (6.20) y (6.21) para los procesos a) Langmuir y b) lineal respectivamente. Se obtuvieron usando un poro rectangular y los procesos de adsorción/desorción descritos en las ecuaciones (6.31) y (6.35) respectivamente. Los diferentes colores corresponden a diferentes valores de D_s/D_0 . En el caso de Langmuir, los coeficientes de difusión se representan en función de la carga y para el caso lineal en términos de la velocidad de reacción. En ambas figuras, las líneas sólidas, discontinuas y punteadas corresponden a los coeficientes totales, de bulk y superficiales, respectivamente. En los procesos de Langmuir, se fijó $\alpha = 5/3$, $k^+ = 1$, y $K_L = 0.3$ en Eq. 6.29.

Isotermas lineales y de Freundlich En este caso, la tasa volumétrica de adsorción/desorción está dada por

$$R_F = \frac{1}{k^-} (K_F C_b^n - C_s) \quad (6.32)$$

donde $K_F = k^+/k^-$ es la inversa de la constante de equilibrio. En este proceso, la isoterma se puede obtener estableciendo $R_F = 0$ y tenemos

$$C_s = K_F C_b^n, \quad (6.33)$$

donde n es el orden del proceso. El caso particular $n = 1$ corresponde al proceso lineal. Ahora, definiendo $\nu \equiv \frac{C_s}{C_b}$, resulta claro de la Ec. (6.19) que $\lambda = n\nu$ y por lo tanto, la Ec. (6.20) da

$$D_t = D_0 \frac{1}{1 + n\nu} + D_s \frac{n\nu}{1 + n\nu}. \quad (6.34)$$

En el caso lineal $n = 1$, tenemos

$$D_t = \frac{D_0 + \nu(x)D_s}{1 + \nu(x)}. \quad (6.35)$$

Por lo tanto, la difusión efectiva del bolk disminuye con $\nu(x)$ mientras que lo contrario ocurre con la difusión superficial. En condiciones de saturación para este poro rectangular, se puede esperar que $\nu(x) \approx K$, y por tanto Ec. (6.35) es $D_t = \frac{D_0 + KD_s}{1 + K}$ recuperando un expresión para el coeficiente de difusión efectivo obtenido antes en Ref. [6.2] utilizando la teoría del macrotransporte.

El efecto de la difusión superficial en el coeficiente de difusión total D_t se ilustra en la Fig. 6.2. Como puede verse, el coeficiente efectivo de difusión superficial aumenta con K , en contraste con la isoterma de Langmuir trazada en la Fig. 6.2 que disminuye con la carga local. Esto se debe a que en el proceso lineal siempre hay superficie disponible para que las partículas se adsorban y, por lo tanto, siempre hay espacio para la migración de una región a otra. Este comportamiento para el coeficiente de difusión superficial local se espera en el caso de las isotermas del tipo II y III, mientras que algo similar al proceso de Langmuir debería ocurrir para isotermas de los tipos I, IV y V.

6.4.2. Dependencia en las condiciones de frontera

Con el fin de enfatizar el carácter local de los coeficientes de difusión definidos en la Ec. (6.21) y su influencia sobre el coeficiente de difusión efectivo para una membrana definido en (6.23), consideramos ahora un proceso de adsorción bajo dos condiciones de frontera (B.C. por sus siglas en inglés) diferentes de gran importancia práctica. En primer lugar, consideramos un flujo neto de partículas entre ambos lados de la membrana y, en segundo lugar, un proceso en condiciones de saturación en las que el fluido entra a ambos lados del material. El proceso de adsorción que estudiamos aquí es del tipo de Langmuir definido en la Ec. (6.29). Por lo tanto, en las Ecs. (6.12), usamos $R_s = -R_b = R_L$ con las dos B.C. establecidas en la tabla 6.1. Asumimos un equilibrio rápido de las concentraciones de bulk y superficie en la boca de los poros, de tal manera que la concentración en la superficie en los extremos del poro [$C_s(x = 0)$ y $C_s(x = L)$] puede deducirse del valor de la concentración en el bulk [$C_b(x = 0)$ y $C_b(x = L)$] usando las Ecs. (6.13) y (6.30).

En la Fig. 6.3 se muestra que el aumento en la difusión superficial aumenta a su vez la cantidad de fluido que entra en el poro (proporcional a $\partial C_t/\partial x$). Esto cambia la forma de la ocupación superficial $\theta(x)$ que es proporcional a C_s . Esto se debe al hecho de que, en ausencia de difusión superficial, las partículas adsorbidas están confinadas al campo de adsorción de donde sólo pueden salir a través del proceso de desorción hacia el bulk. No obstante, en presencia de difusión superficial las partículas pueden dejar su posición sobre la superficie por difusión a lo largo la pared permitiéndole al poro adsorber otras partículas. Esto aumenta la cantidad de material que tiene que entrar en el poro con el fin de lograr el perfil estacionario. Dado que los coeficientes de difusión efectivos dependen de este perfil de carga, en la parte inferior de la Fig. 6.3 se representa la dependencia espacial de estos coeficientes con la posición según la Ec. (6.31).

Este ejemplo nos permite demostrar que incluso en un poro rectangular donde no hay efectos geométricos debidos a la corrugación del poro, la carga dentro del poro puede depender espacialmente debido a las B.C. Por lo tanto, el coeficiente de difusión efectivo representado en la Fig. 6.3 depende también de la posición. Por lo tanto, el coeficiente de difusión macroscópico de una membrana compuesta de este tipo de poros depende también de la B.C. Usando el coeficiente D_t para un proceso de Langmuir en un poro rectangular basados la Ec. (6.31) y sustituyendo esta expresión por las Ecs. (6.25) y (6.23), encontramos que esta dependencia espacial se da a través de

$$\frac{D_m}{D_0\phi} = \left\langle \frac{1 + \alpha[1 - \theta(x)]^2}{1 + \frac{\alpha D_s}{D_0}[1 - \theta(x)]^2} \right\rangle^{-1}. \quad (6.36)$$

donde hemos utilizado el hecho de que la tortuosidad de un poro simétrico es $\tau = 1$. En la Tabla 6.1, escribimos el valor de $D_m/(\phi D_0)$ de acuerdo con (6.36) para diferentes valores de D_s y diferentes B.C. La segunda fila corresponde a condiciones de flujo neto a través de la membrana [$C_t(0) \neq C_t(L)$] y la tercera fila a las condiciones de saturación [$C_t(0) = C_t(L)$]. Como se puede corroborar de la Tabla, el efecto neto de la difusión superficial en la difusividad de una membrana depende de las B.C. en los extremos de los poros.

↓ B.C., $D_s \rightarrow$	0	0.5	2
Flujo neto	0.65	0.81	1.36
Saturación	0.85	0.92	1.14

Cuadro 6.1: Valor de $D_m/(\phi D_0)$ usando Ec. (6.36) para los procesos estudiados en Fig. 6.3 que corresponden a diferentes B.C. y diferentes valores de D_s .

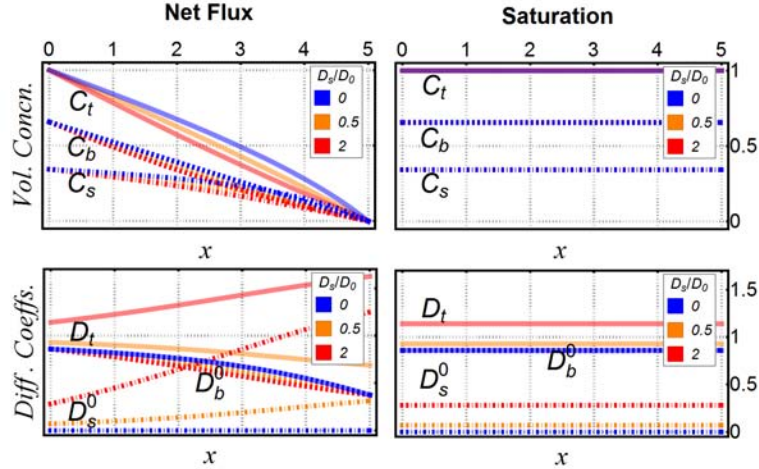


Figura 6.3: Influencia de la difusión superficial en la dinámica de adsorción de poros rectangulares de ancho constante $w(x) = 1$ y longitud $L = 5$ bajo dos diferentes B.C. Los colores corresponden a diferentes valores de D_s/D_0 . Los parámetros en el proceso de Langmuir de la Ec. (6.29) son los mismos que en la Fig. 6.2. Arriba: Perfiles de concentración resultantes de la resolución de Ec. (6.12) con B.C. $C_t(0) = 1, C_t(L) = 0$ en el caso del flujo neto y $C_t(0) = C_t(L) = 1$ para las condiciones de saturación. Abajo: Coeficientes de difusión local de acuerdo con la Ec. (6.31) para cada caso.

6.4.3. Poros trapezoidales.

En líneas similares al estudio exhaustivo realizado en el capítulo 4, estudiamos aquí el efecto que tiene un cuello de botella o una abertura del poro en la dinámica de adsorción/desorción, pero ahora incluyendo el caso cuando la difusión de superficie está presente. Como en el ejemplo anterior, hemos asumido aquí un proceso de Langmuir como en la Ec. (6.29). Para ilustrar esta influencia, consideramos tres poros trapezoidales simétricos esbozados en el recuadro de la Fig. 6.4. Los tres poros son estudiados con B.C. que corresponden a flujo neto. El material se adsorbe en las dos paredes y se permite que las partículas se difundan también a lo largo de la superficie con coeficiente de difusión constante D_s .

La concentración volumétrica así como las concentraciones superficiales se representan gráficamente en la Fig. 6.4 de la misma manera que el caso estudiado en la Ref. [6.19]. El flujo que entra en el poro es mayor en el poro abierto (rojo) que en el cerrado (azul), incluso cuando en el primero algún material vuelve al lado derecho debido al flujo superficial. Por lo tanto, el coeficiente de transferencia de masa es mayor en los poros abiertos de la misma manera que lo fue en el caso de una fase adsorbida inmovilizada [6.18]. Además, la Fig. 6.4 muestra que el flujo total es siempre mayor cuando hay difusión superficial que cuando la fase adsorbida es fija.

Este ejemplo también es útil para ilustrar la diferencia entre la concentración volumétrica de la fase adsorbida (C_s) trazada en la columna izquierda de la Fig. 6.4 y la concentración superficial (s) graficada en la columna central. En estos poros, C_s es mayor para el poro cerrado, pero menor para el segundo porque, de acuerdo con la Ec. (6.8), la primera depende inversamente del ancho del poro (que es menor en el poro azul) mientras que la segunda sólo depende de la longitud de la pared. Finalmente, al ver los flujos en la columna derecha de la Fig. 6.4, se puede ver que la difusión superficial permite que la fase adsorbida pueda migrar incluso hacia el exterior. Por lo tanto, el perfil de la concentración total es menos voluminoso que cuando no hay difusión superficial.

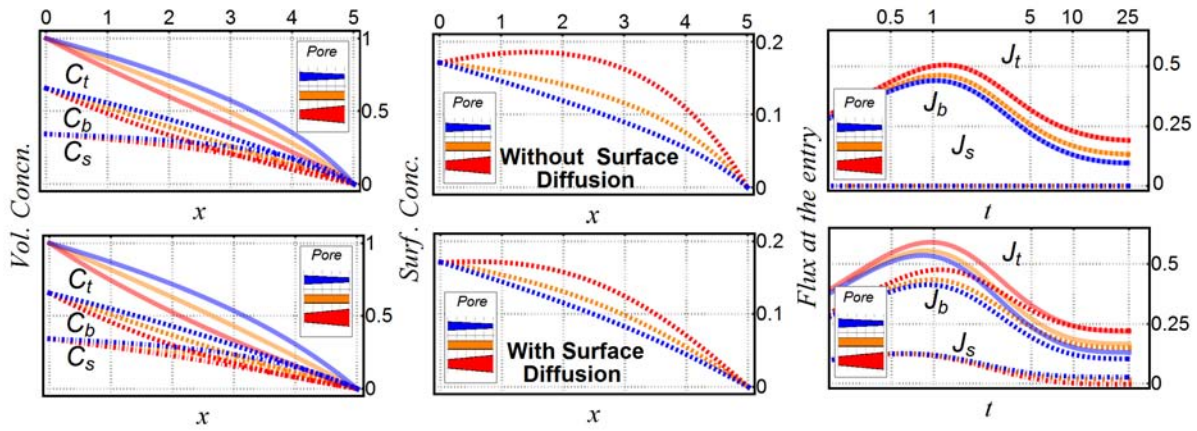


Figura 6.4: Proceso de adsorción/desorción en tres poros trapezoidales cuando hay difusión de superficie (abajo) y cuando la fase adsorbida está fija (arriba). Los diferentes colores corresponden a diferentes poros. Consideramos el proceso de Langmuir de la Ec. (6.29) con los mismos parámetros de la Fig. 6.2. Izquierda: Perfiles de concentración de las concentraciones volumétricas totales, de bulk y superficiales obtenidas al resolver Ecs. (6.12) con las mismas B.C. de flujo neto que en la Fig. 6.3. Centro: Concentración de superficie obtenida a partir de C_s usando Ec. (6.8). Derecha: Los flujos en la entrada del poro utilizando Ecs. (6.15) y (6.16). Los poros esbozados en la leyenda tienen anchura $w(x) = 1 + 2ax$ donde $a = -0.05, 0$ y 0.1 para el poro azul, naranja y rojo, respectivamente. La longitud de los poros es $L = 5$. El valor de D_0 es 1 en ambos casos y $D_s = 1$ en el segundo caso.

6.4.4. Distribución de partículas de bulk y superficie.

Ahora consideramos los efectos conjuntos producidos por la irregularidad del poro y la difusión superficial en la distribución de partículas en el bulk y la superficie. Vamos a utilizar un poro sinusoidal debido a la presencia de jaulas y cuellos de botella. En este ejemplo dejamos el poro con una cantidad fija de fluido hasta que comienza el proceso de adsorción/desorción. Para considerar solamente los aspectos internos usamos condiciones de contorno periódicas.

Aunque este es un ejemplo poco realista para un proceso industrial que involucre materiales porosos, nos ayuda a entender los aspectos teóricos relacionados con la distribución de partículas causada por la difusión superficial. Utilizamos de nuevo el proceso de Langmuir en la Ec. (6.29).

En la parte superior de la Fig. 6.5 representamos gráficamente las concentraciones volumétricas y superficiales que muestran que las partículas en el bulk tienden a distribuirse de forma homogénea a lo largo del volumen mientras que la fase adsorbida tiende a ser agregada en las regiones más anchas del poro. Es de esperar que en estas circunstancias se produzca un proceso interno de contra-difusión entre partículas del bulk y las adsorbidas dentro del poro. Esto puede corroborarse en la fila inferior de la Fig. 6.5, donde los flujos de bulk y superficie por unidad de área definidos en las Ecs. (6.16) es graficado. Como puede verse, el flujo efectivo de partículas del bulk apunta a la región más ancha del poro, mientras que lo contrario ocurre para el flujo superficial resultando en un flujo neto nulo en el estado estacionario. Este efecto depende de la forma de la isoterma como se ilustrará en la sección 6.4.5.

Dado que la difusión superficial no tiene efectos notables sobre la concentración del bulk para este proceso de adsorción, las variaciones en la disposición de la concentración total y, por tanto, en el coeficiente de difusión efectivo sólo se deben a la diferente disposición de las partículas adsorbidas a lo largo de la superficie. Para el proceso de Langmuir usado aquí, la difusividad local para las partículas en el bulk es mayor en los cuellos de botella, mientras que la difusividad de las partículas adsorbidas es mayor en la región más ancha del poro, como se ilustra en los coeficientes de difusión locales representados en la Fig. 6.5.

6.4.5. Tipos de isoterma de adsorción.

En la última sección probamos que un proceso de Langmuir como el de la Ec. (6.29) conduce a una concentración de bulk aproximadamente constante y a una fase adsorbida irregularmente distribuida sobre la superficie. En esta sección estudiamos las condiciones que son necesarias para formar una capa uniforme de partículas adsorbidas. Consideraremos dos procesos lineales diferentes dentro de un poro irregular. En el primer caso consideramos un proceso lineal tal y como se describe en la Ec. (6.32) con $n = 1$. Por lo tanto

$$R_l^v = \frac{1}{k^-} (K_{lv} C_b - C_s). \quad (6.37a)$$

Este proceso se compara con otro proceso lineal, pero donde la isoterma depende de la concentración superficial. Esto es

$$R_l^s = \frac{1}{k^-} (K_{ls} C_b - s). \quad (6.37b)$$

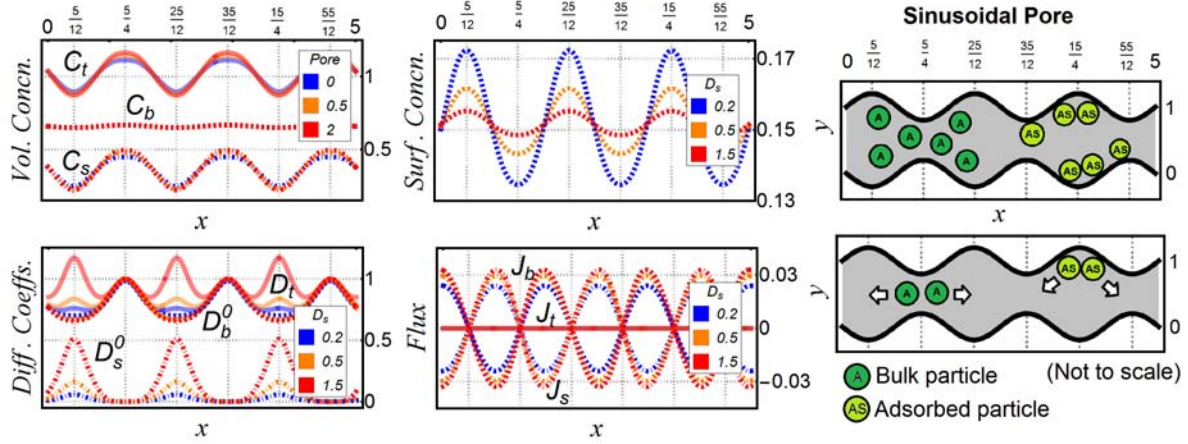


Figura 6.5: Concentración dentro de un poro sinusoidal con condiciones de frontera periódicas. El proceso es del tipo Langmuir en Ec. (6.29) con los mismos parámetros que en Fig. 6.2. El poro tiene longitud $L = 5$ y ancho $w(x) = 1 + 0.4 \sin(6\pi x/L)$. Diferentes colores corresponden a diferentes valores de D_s/D_0 . Izquierda: Concentraciones resultantes de resolver las Ecs. (6.12) y coeficientes de difusión obtenidos de las Eqs. (6.20) y (6.21). Centro: Concentración superficial obtenida a partir de Ec. (6.8) y flujos estacionarios como función de la posición usando Ecs. (6.15) y (6.16). Derecha: Disposición de partículas de bulk y adsorbidas en el estado estacionario.

En ambos casos, las condiciones son las mismas que en el último ejemplo, esto es, condiciones de frontera periódicas en los extremos y un poro de concentración fija al comienzo del proceso de adsorción/desorción. Una vez más estamos asumiendo que D_s es una constante diferente de cero.

En la Fig. 6.6 trazamos los resultados para las concentraciones de bulk y superficie para ambos tipos de procesos dados en Ecs. (6.37). En el primer caso, la isoterma tiende a hacer homogénea la concentración en el bulk y, en el segundo caso, a fijar un valor homogéneo de la concentración superficial. En términos efectivos, ambos procesos no son distinguibles ya que la elección de los parámetros utilizados en estas dos reacciones hacen que el coeficiente de difusión efectivo D_t sea el mismo, véase la Fig. 6.6. Por lo tanto, desde una perspectiva macroscópica, ambos esquemas de reacción conducirían a los mismos resultados. Sin embargo, en términos microscópicos, las diferencias entre R_l^v y R_l^s son claramente diferentes. Esto se ilustra en la columna derecha de la Fig. 6.6. En el primer caso, la primera reacción conduce a contraflujos internos entre las partículas del bulk y las adsorbidas, mientras que la segunda isoterma conduce a una capa homogénea de adsorción.

Para demostrar esta homogeneidad, observamos que $\frac{\partial s}{\partial x} = \frac{\partial s}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial x}$. Dado que esta derivada es cero para R_l^s , esto significa que

$$-\frac{J_z \gamma}{D_s 2} = 0 \quad (6.38)$$

donde hemos utilizado que el flujo superficial en la Ec. (6.9) es $J_z = -D_s \frac{\partial s}{\partial z}$. Por lo tanto, dado que $\gamma \neq 0$, la homogeneidad de $s(x, t)$ para R_l^s requiere que $J_z = 0$, y por lo tanto, $s(z) = \text{cte}$. Como se puede ver en la Fig. 6.6, esta homogeneidad está ligada a la homogeneidad de la reacción superficial r . Por tanto, la presencia de una capa homogénea requiere que el tiempo característico de la reacción superficial sea mucho más corto que el tiempo característico de difusión superficial.

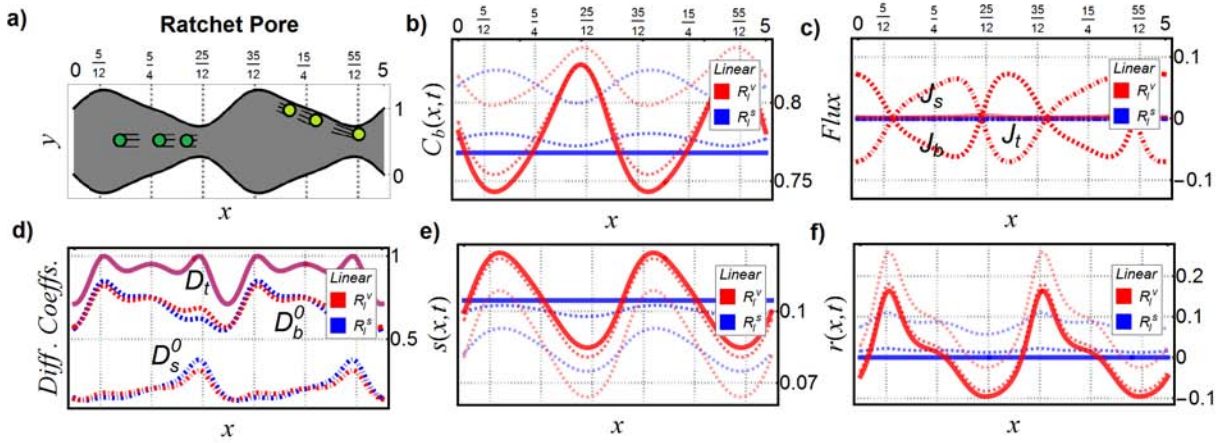


Figura 6.6: Comparación de dos isothermas dadas en Ecs. (6.37) usando $K_{lv} = 0.3$ y $K_{ls} = 0.3 * \langle w(x)/\gamma(x) \rangle = 0.136$. Otros parámetros son $D_0 = 1$, $D_s = 1$ y $k^- = 1$. El poro usado tiene longitud $L = 5$ y ancho $w(x) = 1 + 0.5 \sin(4\pi x/L) + 0.12 \sin(8\pi x/L)$. Diferentes colores corresponden a diferentes procesos. De arriba a abajo y de izquierda a derecha: a) Poro trinquete; b) Concentración de bulk resolviendo Eqs. (6.12); c) Flujo local como función de la posición usando Ecs. (6.15) y (6.16); d) Coeficientes de difusión usando Ecs. (6.20) y (6.21); e) Concentración superficial y f) velocidades de reacción obtenidas de las Ecs. (6.8) y (6.11), respectivamente. Las líneas punteadas en las gráficas de C_b , s y r corresponden a algunos tiempos transitorios.

6.4.6. Catálisis heterogénea: reacción de isomerización

Las dos Ecs. (6.12) permiten estudiar procesos que implican difusión, adsorción, desorción y conversión química en la pared sólida del poro. Por lo tanto, constituyen una herramienta poderosa para describir la catálisis heterogénea dentro de poros irregulares como zeolitas donde la forma geométrica de los poros es irregular y hay sitios activos en diferentes lugares a lo largo de la pared. Para ilustrar esto, consideremos el ejemplo simple de una reacción de isomerización en las paredes de los poros. En este ejemplo esquemático, las partículas

de A entran en el poro, algunas se adsorben en la pared formando el reactivo AS que puede reaccionar en las paredes de poro formando un producto BS. Este es el isómero B, pero unido a la pared. Con el fin de obtener B de los poros, este complejo tiene que ser desorbido. Este proceso puede ser descrito por dos conjuntos de ecuaciones como en Ecs. (6.12), uno para A y AS y otro conjunto para B y BS. La reacción volumétrica total de estos procesos para las cuatro especies es: $R_A = -R_{Ads}$, $R_{AS} = R_{Ads} - R_{cat}$, $R_B = R_{Des}$, $R_{BS} = -R_{Des} + R_{cat}$, donde las tres reacciones elementales son [6.7]:

$$R_{Ads} = k_{Ads} (C_A C_S - K_{Ads} C_{AS}), \quad (6.39a)$$

$$R_{Cat} = k_{Cat} (C_{AS} - K_{Cat} C_{BS} C_P), \quad (6.39b)$$

$$R_{Des} = k_{Des} (C_{BS} - K_{Des} C_B C_S), \quad (6.39c)$$

y $C_s = C_s^0 - C_{AS} - C_{BS}$ es la concentración de sitios vacantes en la aproximación Langmuir Hinshelwood [6.7].

En la Fig. 6.7 se estudia este proceso para el poro en forma de trinquete representado en su interior. Esto se ha hecho para dos tipos de sistemas, primero suponiendo sólo la difusión de partículas de bulk y luego considerando también la difusión superficial. Para cada una de estas dos situaciones, hemos considerado tres opciones diferentes para la localización de sitios activos de la reacción R_{Cat} , localizados en la jaula, el cuello de botella y la garganta del poro. Como puede verse en la Fig. 6.7, los perfiles estacionarios de concentración superficial son muy similares en todas las situaciones. Sin embargo, las principales diferencias provienen de la cantidad total de B que es producida por cada proceso. Para los dos valores del coeficiente de difusión superficial considerado, la dinámica resultante de las Ecs. (6.39) da más producto cuando los sitios de adsorción se localizan en la parte más ancha de la jaula (círculos rojos) y menos cuando están localizados en las gargantas (círculos anaranjados). Más notablemente, la difusión superficial aumenta en todos los casos la cantidad de B producida. Esto se debe al hecho de que la difusión superficial permite que las partículas migren a lo largo del campo de adsorción a regiones cercanas a sitios activos y a la salida del poro, aumentando a su vez el número de partículas que son necesarias para alcanzar la concentración de saturación.

6.4.7. Perfiles espacio-temporales

En esta sección ejemplificamos la forma en que las ecuaciones para las concentraciones volumétricas dadas en Ecs. (6.12) pueden relacionarse con el coeficiente de difusión macroscópico medido para las membranas que hemos encontrado en el capítulo 5. En analogía con el caso donde sólo ocurre difusión en el bulk, este coeficiente de difusión es la solución a

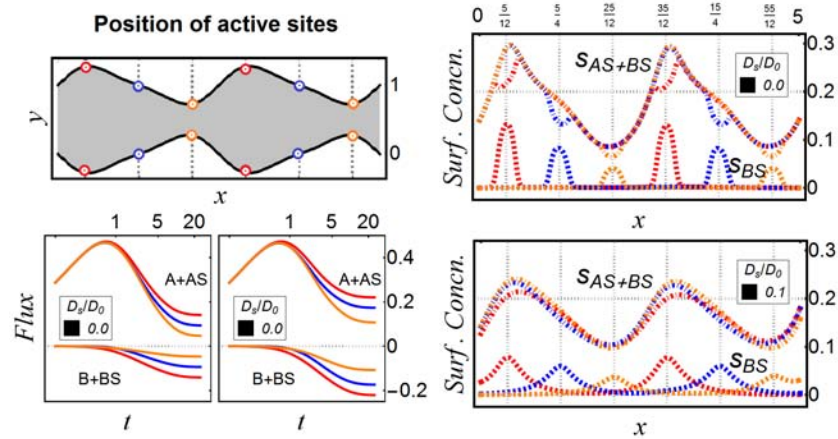


Figura 6.7: Efecto que la localización de sitios activos tiene en la producción de un producto B para una reacción catalítica llevada a cabo en la superficie de un poro irregular. Diferentes colores corresponden a diferentes posiciones de sitios activos. El poro tiene la misma geometría que en la Fig. 6.6. Las condiciones de frontera corresponden a saturación donde el reactivo A entra en el poro por la izquierda y el poro está cerrado por la derecha. Las reacciones en el proceso catalítico heterogéneo están dadas por las Ecs. (6.39) con los parámetros $K_{Ads} = K_{Cat} = K_{Des} = 0,3$, $k_{Ads} = k_{Cat} = k_{Des} = 1$. Trazamos los resultados cuando D_s/D_0 son 0 y 0.1. Izquierda: Poros y flujos en la boca del poro usando las Ecs. (6.15) y (6.16) para cada especie química. Derecha: Perfiles de concentración superficial para los coeficientes de difusión superficial considerados.

la ecuación diferencial

$$\frac{\partial C_t}{\partial x} = \delta_t \frac{\partial^2 C_t}{\partial x^2}, \quad (6.40)$$

donde C_t es la concentración medida sólo con respecto al volumen interno del poro y δ_t es el factor de constricción generalizado encontrado en Ec. (6.25). Toma en cuenta de manera indistinta tanto a las partículas del bulk como a las adsorbidas dentro del poro. Esta es la ecuación que usaremos en este trabajo ya que suponemos que la geometría interna es conocida.




Sin embargo, desde una perspectiva más general, donde sólo se conoce la porosidad y tortuosidad de una membrana, el coeficiente de difusión fundado en Ec. (6.23) es la solución para la misma ecuación diferencial, pero donde la concentración C se mide sobre todo el volumen del poro (espacio vacío y sólido). En este caso, uno tiene que resolver

$$\frac{\partial C}{\partial x} = D_m \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (6.41)$$

con D_m encontrado en la Ec. (6.23). De la misma manera que la Ec. (6.40), esta ecuación tiene en cuenta las partículas tanto de bulk y superficie por lo que es particularmente importante cuando el método experimental sólo permite medir el flujo total en las entradas del poro o, en otro caso, cuando el método experimental utilizado para medir la concentración en el interior del poro no permite distinguir entre ambos tipos de partículas. Creemos que la última ecuación puede usarse para modelar los experimentos realizados para la difusión y adsorción dentro de las zeolitas utilizando el método de visualización PFG NMR [6.14, 6.16, 6.13, 6.15]. Esta posibilidad será explorada en un trabajo futuro.

Por ahora, sólo ilustramos el uso del factor de constricción generalizado encontrado en la Ec. (6.25). Utilizamos para este ejemplo el proceso de Langmuir en la Ec. (6.29) para los tres poros diferentes esbozados en la Fig. 6.8 en condiciones de saturación. Los coeficientes de difusión y los parámetros químicos son los mismos en todos los casos. En la fila inferior de la Fig. 6.8 trazamos en líneas punteadas los perfiles de concentración obtenidos para la concentración total que se obtiene resolviendo las Ecs. (6.12) y la Ec. (6.13). En todos los casos la concentración aumenta hasta que el poro alcanza el máximo de concentración. Como puede verse en la Fig. 6.8, la geometría del poro cambia ligeramente la cantidad de material adsorbido que puede cuantificarse a través de la carga promedio $\langle \theta(x) \rangle_x$, donde los corchetes representan el promedio espacial. Esta carga promedio es la cantidad que se puede conocer de los experimentos de adsorción.

En los mismos diagramas en la parte inferior de la Fig. 6.8 trazamos en líneas continuas el resultado ahora de usar la ecuación macroscópica en Ec. (6.40) donde el factor de constricción

Poros →									
$\downarrow D_s/D_0$	δ_b	δ_s^{-1}	δ_t	δ_b	δ_s^{-1}	δ_t	δ_b	δ_s^{-1}	δ_t
0	0.00	0.12	0.88	0.84	0.15	0.71	0.72	0.18	0.64
1	1.00	0.00	1.00	0.84	0.02	0.82	0.72	0.25	0.71

Cuadro 6.2: Factores de constricción δ_b , δ_t y δ_s^{-1} obtenidos de usar Ecs. (6.22), (6.24) y (6.26), respectivamente para los procesos descritos en Fig. 6.8.

δ_t se obtuvo utilizando la información microscópica de las Ecs. (6.12) en la Ec. (6.25). En este contexto, nos referimos como macroscópico a la información que se puede obtener de la adsorción de la membrana sin conocer la forma geométrica exacta de su poro, sólo la porosidad y la tortuosidad del material, así como la cantidad de material que entra y sale por sus extremos. Como puede verse en todos los casos considerados aquí, el resultado de la Ec. (6.12) permite encontrar con precisión un perfil de concentración aproximado que se puede utilizar para ajustar los datos de los métodos de PFG NMR.

En la Tabla 6.2 resumimos los resultados de estos experimentos considerando las mismas tres geometrías, y ambos casos para la movilidad de la fase adsorbida, es decir, el caso cuando hay difusión superficial y cuando la fase adsorbida es fija. En todos los casos δ_t es mayor cuando hay difusión superficial. Los perfiles temporales de concentración cuando no hay difusión de superficie (no mostrados) se asemejan a los trazados en la Fig. 6.8, con la diferencia de que las curvas son mucho más suaves.

6.4.8. Coeficiente de difusión de una membrana

Usando la misma metodología que la de la última sección, estimamos el coeficiente de difusión de dos membranas, una compuesta por poros rectangulares y una compuesta de poros sinusoidales. En particular, se estudia la influencia de la carga en el coeficiente de difusión efectiva para estos dos tipos de membranas.

Utilizamos de nuevo un proceso de Langmuir, y por lo tanto resolvemos las Ecs. (6.12) con una tasa volumétrica dada por la Ec. (6.29) para encontrar las dependencias espaciales de la cobertura fraccional $\theta(x)$. Esto lo sustituimos en el factor de constricción δ_t de la Ec. (6.25) para los dos poros en varios procesos que implican diferentes constantes de adsorción K_L en la Ec. (6.29). Al cambiar K_L , cambia también la cobertura fraccional promedio dentro del poro. Puesto que los dos poros comparados en este apartado tienen la misma tortuosidad ($\tau = 1$) y el mismo volumen interno, de acuerdo con la ecuación (6.23), el coeficiente de difusión efectivo de estos poros dentro de una membrana depende solamente de su factor de constricción generalizado δ_t . Por lo tanto, en la Fig. 6.8 comparamos el valor de este factor

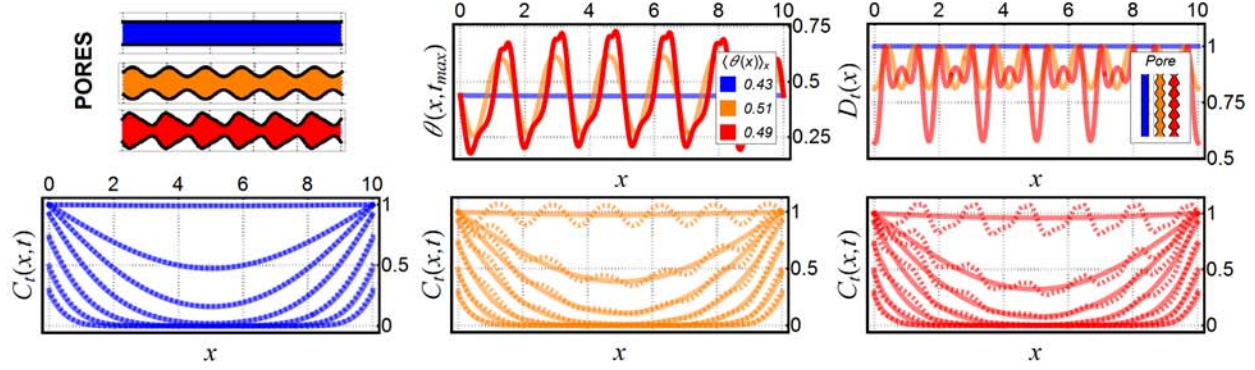


Figura 6.8: Dinámica de adsorción para tres poros distintos con el mismo volumen interno y tortuosidad. Las condiciones de frontera son de saturación. El tiempo máximo considerado en todos los casos es $t_{max} = 50$. La longitud de los tres poros es $L = 10$ y el ancho es $w(x) = 1$ (azul), $w(x) = 1 + 0.4 \sin(12\pi x/L)$ (naranja) y $w(x) = 1 + 0.5 \sin(12\pi x/L) + 0.12 \sin(24\pi x/L)$ (rojo). Las Ecs. (6.12) se resuelven para obtener C_t con Ec. (6.13). El proceso es de Langmuir en Eq. (6.29) con $k^+ = 0.1$, $C_s^0 = 0.5$ y $K_L = 1.0$. Arriba: Poros y su carga respectiva $\theta(x)$; Coeficiente de difusión efectivo D_t como función de la posición usando Eq. (6.20). Abajo. Perfiles de concentración resultante de resolver Ecs. (6.12) (líneas punteadas) y la solución de la Ec. (6.40) (línea continua). Para los tres casos, los coeficientes de difusión son $D_0 = D_s = 1$. La constricción efectiva δ_t para cada caso se da en la Tabla 6.2. Algunos perfiles de tiempos transitorios se grafican.

de constricción en función de la cobertura superficial promedio.

En la Fig. 6.8, en líneas rojas hemos trazado el comportamiento de δ_t para un poro rectangular y cuatro valores para el coeficientes de difusión superficiales diferentes. En este caso, para valores bajos de D_s/D_0 , el factor de constricción generalizado disminuye primero con la carga y luego aumenta, mientras que lo contrario sucede para $D_s/D_0 > 1$. Sin embargo, para un poro irregular como el sinusoidal mostrado en azul en la Fig. 6.8, el gráfico del coeficiente de difusión efectivo tiene mayores cambios con el aumento de la carga promedio. En este caso, el coeficiente de difusión D_m puede tener formas diferentes de acuerdo con el valor del coeficiente de difusión superficial. La razón de esto es que la disminución del coeficiente de difusión volumétrica causada por la irregularidad del poro aumenta a su vez la eficacia del proceso de adsorción porque aumenta la superficie efectiva de la pared. En este caso, una alta cobertura fraccional depende de manera más notable del valor de D_s/D_0 .

Tenemos que mencionar que la forma del coeficiente de difusión efectivo D_m como función θ mostrados en la Fig. 6.8 no constituye todos los comportamientos esperados de usar (6.25) en la Ec. (6.23). La variedad de comportamientos depende de cuál sea el proceso limitante. Este estudio rebasa el alcance de este trabajo. Un estudio detallado de esta importante aplicación de las Ecs. (6.12) en la obtención de un coeficiente efectivo como en la Ec. (6.23) se hará en un trabajo futuro.

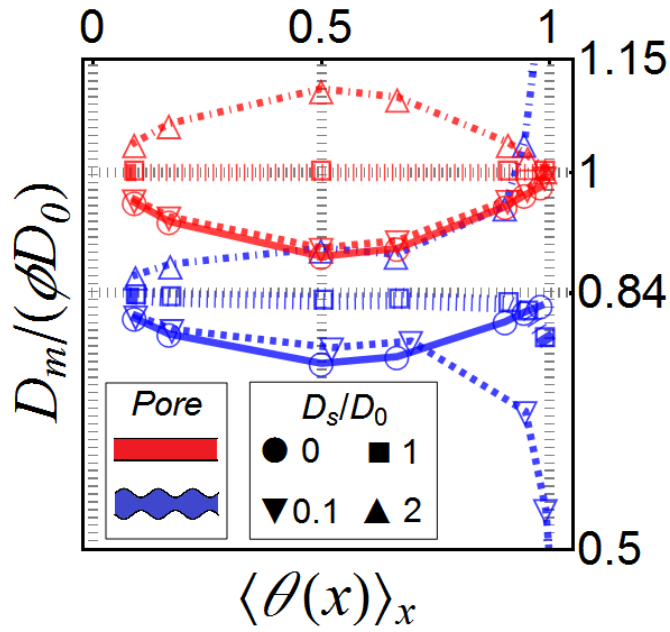


Figura 6.9: Factor de constricción generalizado $\delta_t = D_m/(D_0\phi)$ como función de la carga promedio para los dos poros descritos previamente en Figs. 6.3 y 6.5. El proceso es del tipo Langmuir con los mismos parámetros que en la Fig. 6.8 excepto por la constante de equilibrio K_L que hemos variado en el rango de 0.01 a 5 para poder obtener distintos valores de la carga promedio $\langle \theta(x) \rangle$. Colores diferentes corresponden a los poros rectangular (red) y sinusoidal (azul). Diferentes símbolos corresponden a diferentes valores de D_s/D_0 .

6.5. Discusión y conclusiones

En este trabajo hemos deducido una ecuación para la concentración superficial que nos permite establecer la dependencia de la difusión superficial y los procesos de adsorción/desorción con la irregularidad geométrica de un poro. Esta ecuación, junto con la ecuación de FJ generalizada para la concentración del bulk permiten estudiar varios procesos importantes que ocurren dentro de poros irregulares tales como las zeolitas. Estas dos ecuaciones nos han permitido esbozar algunas hipótesis importantes sobre la interrelación de la difusión en el bulk y la superficie con diferentes procesos de adsorción/desorción. Más importante aún, nos permiten relacionar las características locales de los sistemas de geometría irregular (como los coeficientes de difusión local, los flujos y las tasas de reacción en la superficie) con cantidades volumétricas que pueden medirse más fácilmente en experimentos como el coeficiente de difusión efectivo de una membrana y la carga media.

En la sección 6.4.1 hemos establecido que en un proceso lineal la influencia de la difusión superficial en el coeficiente de difusión total aumenta con la carga y lo contrario ocurre con la difusión en el bulk. En la sección 6.4.2 hemos demostrado que la carga dentro de cualquier poro depende de las condiciones externas particulares en las que el medio poroso está sumergido y que estas condiciones de frontera cambian el coeficiente de difusión medido experimentalmente. En la sección 6.4.3 se establece que la difusión superficial incrementa el flujo neto de partículas al poro en condiciones de no equilibrio. En 6.4.4 probamos que en un proceso regular de Langmuir, las partículas en el bulk tienden a distribuirse de forma homogénea a lo largo del volumen mientras que la fase adsorbida tiende a distribuirse preferentemente en las regiones más anchas de un poro. Por esta razón, en ciertas condiciones facilitadas por la difusión superficial, las partículas del bulk y las adsorbidas pueden migrar en direcciones opuestas de cuellos de botella a jaulas o viceversa para anular el flujo neto. En la sección 6.4.5 establecimos que la difusión local de partículas en el bulk es mayor en las regiones más anchas del poro mientras que lo contrario ocurre para las partículas adsorbidas. En la sección 6.4.6 se establece que la difusión superficial puede aumentar de manera significativa la producción de alguna especie de producto en un proceso de catálisis heterogénea. En la sección 6.4.7 se ejemplifica el cómo relacionar el coeficiente de difusión efectivo de una membrana que se puede medir experimentalmente a partir de los perfiles transitorios de concentración con el modelo reducido que hemos probado en este trabajo. En la sección 6.4.8 bosquejamos algunos gráficos ilustrativos del coeficiente de difusión efectivo de una membrana con particular énfasis en la forma en que estos se ven afectados por la difusión superficial.

En conclusión, creemos que el esquema de reducción presentado aquí puede ser una herramienta importante para describir la difusividad y la permeabilidad superficial en materiales

porosos.

Bibliografía

- [6.1] BRADLEY, R. M. Diffusion in a two-dimensional channel with curved midline and varying width: reduction to an effective one-dimensional description. *Physical Review E* 80, 6 (2009), 061142.
- [6.2] BRENNER, H. *Macrotransport Processes*. Butterworth-Heinemann: Boston, 1993.
- [6.3] BRUNE, H., BROMANN, K., RÖDER, H., KERN, K., JACOBSEN, J., STOLTZE, P., JACOBSEN, K., NO, J., ET AL. Effect of strain on surface diffusion and nucleation. *Physical Review B* 52, 20 (1995), R14380.
- [6.4] CHOI, J.-G., DO, D., AND DO, H. Surface diffusion of adsorbed molecules in porous media: monolayer, multilayer, and capillary condensation regimes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40, 19 (2001), 4005–4031.
- [6.5] DO, D. D., AND HU, X. An energy-distributed model for adsorption kinetics in large heterogeneous microporous particles. *Chemical Engineering Science* 48, 11 (1993), 2119–2127.
- [6.6] DVOYASHKIN, M., KHOKHLOV, A., NAUMOV, S., AND VALIULLIN, R. Pulsed field gradient nmr study of surface diffusion in mesoporous adsorbents. *Microporous and Mesoporous Materials* 125, 1 (2009), 58–62.
- [6.7] FOGLER, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice-Hall International, London, 1999.
- [6.8] HAHN, K., KÄRGER, J., AND KUKLA, V. Single-file diffusion observation. *Physical Review Letters* 76, 15 (1996), 2762.
- [6.9] HIGASHI, K., ITO, H., AND OISHI, J. Surface diffusion phenomena in caseous diffusion. i. surface diffusion of pure gas. *Nippon Genshiryoku Gakkaishi (Japan)* 5 (1963).

- [6.10] HU, X., DO, D., AND RAO, G. Experimental concentration dependence of surface diffusivity of hydrocarbons in activated carbon. *Chemical Engineering Science* 49, 13 (1994), 2145–2152.
- [6.11] KAPOOR, A., AND YANG, R. Contribution of concentration-dependent surface diffusion to rate of adsorption. *Chemical Engineering Science* 46, 8 (1991), 1995–2002.
- [6.12] KÄRGER, J. On the correlation between diffusion and self-diffusion processes of adsorbed molecules in a simple microkinetic model. *Surface Science* 57, 2 (1976), 749–754.
- [6.13] KÄRGER, J., BINDER, T., CHMELIK, C., HIBBE, F., KRAUTSCHEID, H., KRISHNA, R., AND WEITKAMP, J. Microimaging of transient guest profiles to monitor mass transfer in nanoporous materials. *Nature Materials* 13, 4 (2014), 333–343.
- [6.14] KÄRGER, J., KORTUNOV, P., VASENKOV, S., HEINKE, L., SHAH, D. B., RAKOCZY, R. A., TRAA, Y., AND WEITKAMP, J. Unprecedented insight into diffusion by monitoring the concentration of guest molecules in nanoporous host materials. *Angewandte Chemie International Edition* 45, 46 (2006), 7846–7849.
- [6.15] KÄRGER, J., AND RUTHVEN, D. *Diffusion in Zeolites*. 1992.
- [6.16] KÄRGER, J., RUTHVEN, D. M., AND THEODOROU, D. N. *Diffusion in Nanoporous Materials*. John Wiley & Sons, New York, 2012.
- [6.17] KORTUNOV, P., HEINKE, L., VASENKOV, S., CHMELIK, C., SHAH, D. B., KÄRGER, J., RAKOCZY, R. A., TRAA, Y., AND WEITKAMP, J. Internal concentration gradients of guest molecules in nanoporous host materials: measurement and microscopic analysis. *The Journal of Physical Chemistry B* 110, 47 (2006), 23821–23828.
- [6.18] LEDESMA-DURÁN, A., HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, S. I., AND SANTAMARÍA-HOLEK, I. Effectiveness factor and mass transfer coefficient in wedge and funnel pores using a generalized Fick-Jacobs model. *The Journal of Physical Chemistry C* (2016).
- [6.19] LEDESMA-DURÁN, A., HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, S. I., AND SANTAMARÍA-HOLEK, I. Generalized Fick–Jacobs approach for describing adsorption–desorption kinetics in irregular pores under nonequilibrium conditions. *The Journal of Physical Chemistry C* 120, 14 (2016), 7810–7821.
- [6.20] MEDVEĎ, I., AND ČERNÝ, R. Surface diffusion in porous media: A critical review. *Microporous and Mesoporous Materials* 142, 2 (2011), 405–422.

- [6.21] MIYABE, K., AND GUIOCHON, G. Fundamental interpretation of the peak profiles in linear reversed-phase liquid chromatography. *Advances in Chromatography* 40, 1 (2000).
- [6.22] MIYABE, K., AND GUIOCHON, G. Measurement of the parameters of the mass transfer kinetics in high performance liquid chromatography. *Journal of Separation Science* 26, 3-4 (2003), 155–173.
- [6.23] MIYABE, K., AND GUIOCHON, G. Surface diffusion in reversed-phase liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 1217, 11 (2010), 1713–1734.
- [6.24] MO, Y. Direct determination of surface diffusion by displacement distribution measurement with scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters* 71, 18 (1993), 2923.
- [6.25] PINEDA, I., AND DAGDUG, L. Projection of two-dimensional diffusion in narrow asymmetric channels onto the longitudinal direction. *The Journal of Chemical Physics* 1579, 1 (2014), 121–129.
- [6.26] SANTAMARÍA-HOLEK, I., GRZYWNA, Z., AND RUBI, J. Entropic effects in diffusion-adsorption processes in micropores. *The European Physical Journal Special Topics* 222, 1 (2013), 129–141.
- [6.27] SANTAMARÍA-HOLEK, I., GRZYWNA, Z. J., AND MIGUEL RUBI, J. A non-equilibrium thermodynamic model for combined adsorption and diffusion processes in micro- and nanopores. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics* 37, 3 (2012), 273–290.
- [6.28] VALIULLIN, R., KORTUNOV, P., KÄRGER, J., AND TIMOSHENKO, V. Surface self-diffusion of organic molecules adsorbed in porous silicon. *The Journal of Physical Chemistry B* 109, 12 (2005), 5746–5752.
- [6.29] VALIULLIN, R., NAUMOV, S., GALVOSAS, P., KÄRGER, J., WOO, H.-J., PORCHERON, F., AND MONSON, P. A. Exploration of molecular dynamics during transient sorption of fluids in mesoporous materials. *Nature* 443, 7114 (2006), 965–968.
- [6.30] ZWANZIG, R. Diffusion past an entropy barrier. *The Journal of Physical Chemistry* 96, 10 (1992), 3926–3930.

Capítulo 7

Resumen y perspectivas de esta Tesis

En este trabajo se asentaron las bases para entender la interacción entre los diversos procesos relacionados con la catálisis heterogénea en un cierto tipo de medios porosos donde, si bien el tamaño de las partículas dentro de él puede considerarse despreciable comparado con el ancho de los poros, las irregularidades geométricas de las paredes de los poro resultan cruciales en la cantidad de productos derivados de la reacción y en el tiempo que le lleva el material poroso lograr su estado de saturación. Por ello, en este trabajo planteamos un acercamiento de campo medio a los problemas de la difusión, la adsorción y la catálisis superficial, donde se resaltara la relación de estos procesos con la forma específica del poro.

La base de este acercamiento teórico se encontró en la conocida ecuación de Fick-Jacobs que está fundamentada en la idea de que, si el transporte a lo largo de un poro es tal que los cambios en la dirección del poro son mucho más notables que los cambios en la dirección transversal, entonces la difusión dentro del mismo puede estudiarse promediando la ecuación de difusión. Esta idea en términos de potenciales entrópicos la consolidó R. Zwanzig en 1992 y constituye el trabajo pionero acerca de la difusión efectiva en sistemas confinados. El resultado de este procedimiento es una ecuación para la concentración promedio de las partículas en el volumen del poro C_b de la forma

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = \frac{1}{w(x)} \frac{\partial}{\partial x} \left[D_b(x) w(x) \frac{\partial C_b}{\partial x} \right], \quad (7.1)$$

donde la forma específica del poro se especifica a través del ancho $w(x)$. Esta ecuación reducida para el transporte difusivo a lo largo de un poro requiere que el transporte neto que tendrían las partículas de fluido en ausencia de confinamiento D_0 sea reducido mediante un coeficiente efectivo $D_b(x)$ que considere la reducción de la dimensionalidad de la ecuación de difusión y la relación de esta disminución con la irregularidad geométrica del poro. Una de las expresiones más elementales para este coeficiente es la que obtuvo R.M. Bradley en 2009:

$$D_b(x) = \frac{D_0}{1 + h_x^2(x) + \frac{1}{12}w_x^2}, \quad (7.2)$$

donde $h(x)$ representa la línea media del poro.

La reducción en el flujo difusivo cuantificada por la difusividad D_b/D_0 está claramente ligada al incremento de la sinuosidad (proporcional a h_x^2) y la corrugación de las paredes del poro (proporcional a w_x^2), por lo que en nuestro trabajo estudiamos la posibilidad de que este coeficiente pudiera estar relacionado con cantidades macroscópicas que miden el promedio de estas dos características geométricas de los poros y que son la tortuosidad τ y el factor de constricción δ . En términos de estos parámetros, es bien sabido que la reducción del coeficiente de difusión macroscópico para la difusión en una membrana puede escribirse a partir de estos parámetros experimentales y la porosidad ϕ como

$$D_m = D_0 \frac{\phi}{\tau} \delta. \quad (7.3)$$

Dado que el enfoque de Fick-Jacobs nos permite cuantificar la proporción por la que el flujo de difusión se ve reducido por la irregularidad geométrica del poro y que la porosidad cuantifica la reducción del flujo debido al volumen sólido del material, a partir de razonamientos muy elementales basados en la conservación de masa, nosotros logramos demostrar que el coeficiente de difusión de una membrana está efectivamente dado por la Ec. (7.3). Por tanto, hemos probado que el enfoque microscópico de Fick-Jacobs que considera con detalle el flujo del poro permite encontrar una expresión macroscópica acerca de la difusividad de una membrana que puede medirse experimentalmente.

Además logramos demostrar que en un poro simétrico, el factor de constricción $\delta \rightarrow \delta_b$ que aparece en Ec. (7.3) es

$$\frac{1}{D_0 \delta_b} = \left\langle \frac{1}{D_b(x) w(x)} \right\rangle \langle w(x) \rangle. \quad (7.4)$$

En esta expresión hemos añadido el subíndice b al factor de constricción para enfatizar el hecho de que es válida sólo para cuando solo ocurre difusión en el bulk del poro. Los brackets representan un promedio espacial. Esta última expresión es sumamente importante puesto que demuestra que el parámetro experimental $D_0 \delta_b$ que nosotros encontramos tiene el mismo significado físico que el coeficiente de difusión efectivo D^* encontrado por Festa y d'Agliano en 1978, es decir, que representa la resistencia intrínseca del poro a fluir debido a su corrugación. La gran ventaja de nuestro razonamiento es que nuestra expresión dada en Ec. (7.4) no está restringida sólo para poros periódicos como lo está la validez para la deducción citada. Nuestra deducción elemental es válida para cualquier poro donde sea también válido

el enfoque de Fick-Jacobs.

En nuestro trabajo también logramos demostrar que la ecuación de Fick-Jacobs dada en Ec. (7.1) puede también ser usada para condiciones de frontera de no equilibrio e incluso, bajo algunas restricciones, para describir las perfiles temporales transitorios de la concentración en el bulk. Esto lo comprobamos comparando los resultados del modelo reducido de Fick-Jacobs con simulaciones numéricas basadas en resolver directamente la ecuación de difusión completa en dos dimensiones. Esto es importante por dos razones, primero, porque usualmente se había supuesto que el esquema reducido sólo era válido en el caso de equilibrio y en el estado estacionario y, segundo, porque los perfiles temporales de concentración son usados para determinar el coeficiente de difusión de una membrana D_m . Por lo tanto, una de las hipótesis de nuestro trabajo es que el esquema reducido microscópico en Ec. (7.1) junto con la relación macroscópica que nosotros dedujimos en la Ec. (7.3) nos permitirán describir los experimentos realizados por el grupo de trabajo de J. Kärger donde los perfiles de concentración dentro de zeolitas son medidos experimentalmente y una curva de ajuste que utiliza D_m es usada para ajustar los perfiles transitorios.

Hasta aquí a lo que respecta a la difusión efectiva en el volumen del poro.

Ahora, dado que la catálisis heterogénea requiere no sólo de la difusión volumétrica de las partículas de reactivo y de producto, sino también de la adsorción/desorción de los catalizadores en las paredes del poro, en nuestro trabajo extendimos la ecuación de Fick-Jacobs en Ec. (7.1) para el caso en que las partículas de bulk podían también ser adsorbidas en la pared. Por ende, partiendo de una ecuación de balance de masa que considera ambos procesos, nosotros dedujimos que el intercambio con las paredes podía cuantificarse también a través de una ecuación reducida de la forma

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = \frac{1}{w(x)} \frac{\partial}{\partial x} \left[D_b(x) w(x) \frac{\partial C_b}{\partial x} \right] + \frac{\gamma}{\omega} r_b(x, t), \quad (7.5)$$

donde la función $\gamma(x)$ mide la longitud de las paredes del poro, y r_b es justo la velocidad de reacción de adsorción/desorción en la superficie y cuantifica la velocidad con la que se intercambia el material de bulk a través de las paredes por procesos de adsorción/desorción.

Al igual que para la ecuación original de Fick-Jacobs, nosotros probamos que esta última ecuación resulta una excelente aproximación para procesos de adsorción lineales cuando el tiempo característico de reacción es del mismo orden o menor al tiempo característico de difusión dentro del poro. Por ello, es una excelente herramienta en el entendimiento completo de las propiedades de adsorción de una nueva clase de membranas artificiales donde la forma del poro puede diseñarse ex profeso para liberar o adsorber algún reactivo con un ritmo deseado.

Para ilustrar este tipo de estudios, en esta tesis nosotros ejemplificamos un procedimiento general para usar la Ec. (7.5) en una clase de membranas que están constituidas por poros trapezoidales. Este tipo de membranas son el objeto de estudio de los grupos de Z. Siwy y D. Nicholson desde el punto de vista experimental y computacional, respectivamente.

La gran ventaja de usar nuestro esquema reducido es que las cantidades microscópicas que refieren al detalle interno del flujo dentro del poro irregular pueden ser traducidas a variables macroscópicas que pueden ser medidas en experimentos y que, generalmente, resultan de importancia práctica en la elaboración de materiales. En el caso de este tipo de membranas formadas por poros trapezoides, estas cantidades fueron el factor de transferencia de masa y el factor de efectividad interna. Ambas se refieren a qué tanto cantidad de material se puede introducir a una membrana bajo diferentes condiciones externas, el primero bajo flujo neto de partículas y el segundo en condiciones de saturación. Nosotros no sólo realizamos la traducción de estos conceptos macroscópicos a nuestras membranas de poros trapezoidales, sino que obtuvimos resultados analíticos que nos permiten hacer hipótesis muy concretas acerca del funcionamiento óptimo de esta clase de materiales. Por ejemplo, nosotros concluimos que en condiciones de flujo neto, la transferencia de masa de un lado a otro de la membrana se optimiza si el poro tiene cierto ángulo de apertura (de alrededor de 50°). Este valor depende de la velocidad de adsorción κ . Por otro lado, en condiciones de saturación, un poro que forme un embudo o cuello de botella puede almacenar más material adsorbido con respecto a su volumen que un poro abierto, y por tanto, este tipo de geometría incrementa la efectividad interna.

Al igual que en el caso macroscópico, el factor de efectividad interna y el coeficiente de transferencia de masa dependen del llamado módulo de Thiele Φ que mide el radio entre los tiempos característicos de difusión y de reacción. Un valor de Φ alto corresponde a un proceso donde la difusión es el paso lento y, por el contrario, un valor bajo representa una reacción lenta. En el terreno puramente teórico, nuestro trabajo logró demostrar que este coeficiente puede depender de la irregularidad geométrica del poro como

$$\Phi(x) = \Phi_0 \left[1 + \frac{3}{4}h_x^2(x) + \frac{5}{48}w_x^2(x) + \dots \right], \quad (7.6)$$

donde $\Phi_0 = \sqrt{2\kappa L^2/D_0}$ es el módulo de Thiele de un poro de la misma longitud L pero sin irregularidades geométricas. La importancia de esta expresión es que indica cómo cambia la importancia respectiva de los dos procesos, difusión y adsorción, de manera local dentro del poro.

Hasta aquí a lo que respecta a los procesos combinados de difusión y adsorción efectiva en el volumen del poro.

La Ec. (7.5) es pues una herramienta indispensable para estudiar los cambios de la concentración dentro del volumen del poro cuando la difusión y la adsorción están presentes. Supone que las paredes del poro son fronteras a través de las cuales entra o sale material en cada punto de la reacción de adsorción. Por lo tanto, desde el punto de vista físico, esto es equivalente a suponer que la fase adsorbida está inmóvil a lo largo de la pared y que, por lo tanto, el aumento en la concentración de las partículas adsorbidas C_s corresponde simplemente a la disminución de las partículas de bulk para la adsorción, y lo contrario para la desorción.

Si bien esta suposición es razonable para muchos procesos, en muchos casos las partículas en la fase adsorbida pueden migrar a lo largo de la superficie. Bajo ciertas circunstancias, este proceso de difusión superficial puede ser responsable por aumentar en medida considerable el flujo neto de partículas que se mide experimentalmente, comparado con el flujo que se obtendría si solo la difusión en el bulk estuvieran presentes.

En este trabajo nos dimos a la tarea de encontrar una ecuación para la concentración de las partículas adsorbidas que tomará en cuenta no solo el aumento/disminución de partículas debido al intercambio con el bulk a través de los procesos de adsorción/desorción, sino que considerara también que las partículas en la fase adsorbida pueden migrar a lo largo de la superficie por difusión superficial. Partiendo de una ecuación sencilla de balance de masa, nosotros logramos demostrar que la concentración de la fase adsorbida en presencia de estos dos procesos dentro de un poro irregular y simétrico obedece:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{1}{w(x)} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{4D_s}{\gamma} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{wC_s}{\gamma} \right) \right] + \frac{\gamma}{\omega} r_s(x, t). \quad (7.7)$$

donde D_s es el coeficiente de difusión superficial en el límite de carga nula y r_s es la velocidad con que entran o salen partículas de la superficie.

En un proceso de adsorción equimolar, en el cual por cada partícula adsorbida se pierde una partícula de bulk y viceversa se tiene que $r_b = -r_s$. Dado que además las partículas de alguna especie química dentro del poro están en el volumen o en la superficie, la anterior suposición nos ha permitido demostrar que en el caso estacionario, el coeficiente de difusión neto de ambos tipos de partículas (en el bulk y adsorbidas) tiene la siguiente forma funcional

$$D_t(x) = D_b(x) \frac{1}{1 + \lambda} + \frac{4D_s}{\gamma^2(x)} \frac{\lambda}{1 + \lambda}, \quad (7.8)$$

donde el factor de conversión $\lambda = \partial C_s / \partial C_b$ puede estimarse para cualquier proceso de adsorción si la isoterma del proceso $C_s(C_b)$ es conocida.

Por ejemplo, con la Ec. (7.8) utilizada para un proceso de Langmuir en las concentraciones volumetricas, hemos podido establecer las siguientes hipótesis acerca del comportamiento

de las partículas de bulk y superficie dentro de un poro. Por ejemplo, si se supone que el coeficiente de difusión superficial es aproximadamente constante, las partículas en el bulk tienden a distribuirse homogéneamente dentro del volumen del poro en el estado estacionario, mientras que las partículas adsorbidas lo hacen en las zonas más anchas de un poro. Esto hace que en ciertas circunstancias, ocurra un proceso de contraflujo dentro del poro de tal manera que las partículas del bulk tienden a alejarse de los cuellos de botella mientras que las partículas adsorbidas tienden hacia ellos.

Las ecuaciones demostradas por nosotros en las Ecs. (7.5) y (7.7) constituyen un modelo completo para entender la distribución y la movilidad de las partículas en el bulk y en la superficie cuando los procesos de difusión en el bulk y la superficie, así como las reacciones de adsorción y desorción, se llevan a cabo simultáneamente dentro de un poro irregular. Por tanto, dicho par de ecuaciones constituye un modelo muy poderoso en la descripción de la catálisis heterogénea donde todos estos procesos ocurren a la vez en la conversión de reactivos en productos a través de una reacción catalítica en la superficie. Si bien en esta tesis este tipo de procesos se estudiaron sólo someramente, creemos que nuestro trabajo de modelación establece bases sumamente sólidas para entender y modelar este tipo de procesos de catálisis heterogénea dentro de materiales porosos tales como las zeolitas.

No obstante, a nuestro parecer, la perspectiva más prometedora de nuestro trabajo tiene que ver con la medición de la difusión efectiva de un material poroso como una zeolita a través de experimentos de adsorción/desorción. En estos experimentos, un cierto gas se introduce en un medio poroso hasta que se satura. Los perfiles de concentración como función del tiempo se pueden medir dentro del poro por medio de diversas técnicas de imagenología realizadas por el grupo de J. Kärger. El coeficiente efectivo de dicho material poroso D_m se obtiene ajustando a las curvas experimentales para la concentración total C la solución de la ecuación

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (7.9)$$

Dependiendo de la intensidad de la reacción en la superficie se obtiene un nivel de cobertura superficial diferente, de tal manera que los perfiles de concentración transitorios cambian con la carga promedio dentro del poro y, por lo tanto, afectan el valor del coeficiente efectivo D_m . Siguiendo los mismo razonamientos que utilizamos en la deducción de Ec. (7.3), es posible generalizar esta expresión para el caso en que no sólo la difusión volumétrica este presente, sino también los procesos de adsorción/desorción y difusión superficial ocurran dentro del poro como sucede en los experimentos. En este caso, la difusividad de la membrana conserva la forma general de la Ec. (7.3), pero ahora se debe usar el factor de constricción generalizado $\delta \rightarrow \delta_t$, donde

$$\frac{1}{D_0\delta_t} = \left\langle \frac{1}{D_t(x)w(x)} \right\rangle \langle w(x) \rangle, \quad (7.10)$$

y D_t fue obtenido en la Ec. (7.8). Desde el punto de vista microscópico, este coeficiente D_t puede ser obtenido resolviendo las Ecs. (7.5) y (7.7) de nuestro modelo reducido. Por tanto, nuestras ecuaciones permiten establecer relaciones perfectamente comparables entre una cantidad macroscópica D_m y el detalle microscópico que involucra la geometría irregular del poro y el valor de los coeficientes de difusión molecular D_b y D_s .

En conclusión, en nuestra opinión, nuestro modelo permite estudiar todos los distintos procesos que ocurren dentro de un poro en una reacción catalítica en su superficie presentando de manera explícita en la descripción las cantidades geométricas relevantes para cuantificar las concentraciones, los flujos y las difusividades del material poroso. Nuestro enfoque tiene la ventaja de estar basado en cantidades físicas fundamentales que no depende del dispositivo experimental utilizado, por lo que el modelo funge como un puente entre la descripción detallada a nivel de poro y la descripción macroscópica a nivel de membrana. Además, los resultados derivados de nuestra descripción permiten modelar cantidades relevantes desde el punto de vista industrial como el factor de transferencia de masa y el factor de efectividad interna de una manera directa en función de la geometría de los poros. Esto permitirá en un futuro contribuir en el diseño de materiales porosos tales como membranas con características físico-químicas realizadas a la medida.

Índice alfabético

- Adsorción, 26
- Balance de masa, ecuación de, 48
- Barrera entrópica, 62, 84
- Capilar paralelo, modelo de, 117
- Catálisis heterogénea, 30
- Catálisis homogénea, 30
- Catalizador, 29
- Celda, 24, 114, 121
- Concentración promedio, 59
- Concentración reducida, 50
- Conductividad de una membrana, 124
- Conversión, velocidad de, 144
- Curva de ruptura, 29, 63
- Densidad de longitud de arco, 53
- Desorción, 27
- Difusión, 21
- Difusión aparente, coeficiente de, 144
- Difusión en sistemas confinados, 21
- Difusión superficial, 135
- Difusión, coeficiente de, 21, 26
- Difusión, coeficiente efectivo de, 22, 82
- Difusión, ecuación de , 46
- Difusividad, 24, 114
- Efectividad interna, factor de, 37, 91, 98
- Factor de constricción, 26, 114
- Factor de constricción generalizado, 145
- Factor de efectividad interna, 81, 88
- Festa y d'Agliano, coeficiente de difusión, 116
- Fick, primera ley de, 21, 47
- Fick, segunda ley, 21
- Fick-Jacobs, ecuación de , 22
- Fick-Jacobs, ecuación generalizada de, 54, 83
- Fisorción, 27
- Flujo superficial reducido, 51
- Freundlich, isoterma de, 149
- Isomerización, 31
- Isoterma, 27
- Langmuir, adsorción del tipo, 60
- Langmuir, isoterma de, 28, 147
- Método de LHHW, 33
- Paso limitante, 32
- Porosidad, 26, 114, 121, 124
- Poroso, material, 23
- Probabilidad de adsorción, 66
- Quimisorción, 27
- Reacción volumétrica, 49
- Reacción volumétrica promedio, 60
- Reacción volumétrica reducida, 51
- Resistencia al flujo de un poro, 119
- Sitio activo, 31, 65
- Thiele, módulo de, 35, 89, 92
- Tortuosidad, 26, 114, 122

Transferencia de masa, coeficiente de, 35, 81,
87, 90, 93

Tubos conectados, 24

Velocidad de adsorción, 89

Velocidad de reacción superficial, 48