



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

“Estudio experimental de la transferencia de masa interfacial con reacción química a través de un medio poroso, Caso Monoetanolamina-CO₂.”

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniero Químico

PRESENTA

Alma Luz Bolaños Alcaraz

DIRECTOR DE TESIS

Doctor Mariano Pérez Camacho

FES-Z, Campo II, Cd. Méx., 23 de agosto de 2019





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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES "ZARAGOZA"

DIRECCIÓN

**JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN
ESCOLAR
PRESENTE.**

Comunico a usted que al alumno(a) Bolaños Alcaraz Alma Luz. con número de cuenta 41507197-8 de la carrera Ingeniería Química. se le ha fijado el día 23 del mes de Agosto de 2019 a las 13:00 horas para presentar su examen profesional, que tendrá lugar en la sala de exámenes profesionales del Campus II de esta Facultad, con el siguiente jurado:

PRESIDENTE	DR. EDTSON EMILIO HERRERA VALENCIA
VOCAL	DR. MARIANO PÉREZ CAMACHO
SECRETARIO	DRA. BLANCA ESTELA GARCÍA ROJAS
SUPLENTE	M. EN I. ELISA BLANCA VIÑAS REYES
SUPLENTE	M. EN I. RICARDO MENDOZA VIZCAYA

Edtson E. Herrera Valencia
Mariano Pérez Camacho
HEA
[Firma]
[Firma]

El título de la tesis que se presenta es: **Estudio experimental de la transferencia de masa interfacial con reacción química a través de un medio poroso, Caso Monoetanolamina-CO2.**

Opción de Titulación: Convencional

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
CDMX; a 31 de Julio de 2019.

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
DR. VICENTE JESÚS HERNÁNDEZ ABAD
DIRECTOR
ZARAGOZA
DIRECCIÓN

RECIBÍ:
OFICINA DE EXÁMENES PROFESIONALES
Y DE GRADO

Vo.Bo.
M. EN C. CESAR SAUL VELASCO HERNÁNDEZ
JEFE DE LA CARRERA DE I.Q.

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría en estas páginas expresar mi más profundo agradecimiento a aquellos que estuvieron conmigo desde el principio hasta la culminación de este trabajo, los cuales fueron mi motivación e incentivo para continuar con este proyecto.

Agradezco a la UNAM, porque me brindó la oportunidad de formarme en las instalaciones de la FES Zaragoza, la cual se convirtió en mi segunda casa por los últimos años, un lugar donde se me reto a dar lo máximo de mi capacidad para poder desarrollarme profesionalmente y donde pase una de las etapas más bonitas de mi vida.

Agradezco a todos los profesores que me formaron a lo largo de mi vida, de quienes tome lo que considere mejor. Son muchos y me sería posible mencionarlos a todos, pero los recuerdo con gusto, hago la mención de la profesora Alba B. Arellano, por ser una mujer que me inspiro por su inteligencia y me brindó su apoyo tanto académico como personal. También quiero hacer mención de los miembros del jurado por su disposición en la lectura de mi tesis, por todas las retroalimentaciones dadas, así como por las lecciones que tome con algunos de ellos; Dr. Blanca García, Dr. Emilio Herrera, Mtra. Elisa Viñas, Mtro. Ricardo Mendoza. Y en especial agradezco a mi director de tesis, el Doctor Mariano Pérez Camacho, por creer en mi capacidad y poner en mis manos este proyecto, gracias por la confianza, por ser paciente al momento de resolver mis dudas, es una persona a la cual admiro y fue un gusto enorme ser su alumna y un logro personal el poder ser su tesista.

Agradezco a la familia que yo elegí, mis amigos, los cuales han permanecido a pesar de los años, la distancia y demás dificultades, en más de una ocasión me brindaron una palabra de apoyo o sin saberlo me sacaron una sonrisa cuando más lo necesitaba y definitivamente sin ustedes no sería lo mismo; Daniel, Karo, Zulim, Delia, Jenny, Sandra y Said por compartir conmigo desvelos, frustraciones en diversas circunstancias pero con un mismo objetivo.

Agradezco al programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y mejoramiento de la Enseñanza (PAPIME) <<PE105518>>, por el apoyo brindado para la realización de este trabajo de tesis.

DEDICATORIAS

Este logro está completamente dedicado a mi familia.

A mis padres; mi papá Miguel Bolaños y mi mamá Luz Alcaraz.

A mi hermano Miguel y a mi abuelita Alicia Hernández.

Porque gracias a ustedes hoy logro llegar al término de este proyecto, me han brindado su apoyo y en muchas ocasiones me dieron la plática motivacional que necesitaba para continuar y no rendirme, el camino muchas veces nos pareció interminable pero les agradezco el amor, dedicación, paciencia, tiempo y la educación que me dieron, por hacerme la mujer que soy, por procurarme y consentirme, confiar en mí y dejarme volar.

- Papá gracias por todo lo que me has apoyado, siempre educándome para que asumiera las consecuencias de mis actos pero haciéndome saber que estarías atrás de mí para apoyarme si algo salía mal, gracias a eso no he sentido miedo al momento de tomar decisiones.
- Mamá gracias por hacerme una mujer que nunca se rinde y que a pesar de lo difícil que puedan parecer las circunstancias, me enseñaste que debo tomar el riesgo y dar lo mejor para salir adelante.
- A mi hermano Miguelito, gracias por enseñarme a ser paciente y a sentir amor infinito e incondicional, eres la persona que me inspira y por la cual quiero ser mejor cada día.
- Abue gracias por escucharme, aconsejarme y brindarme tú sabiduría y experiencia, por enseñarme a pensar en el futuro sin olvidarme de vivir el presente.

Quiero que sepan que este logro también es suyo, los amo.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABLAS

SIMBOLOGÍA

INTRODUCCIÓN.	1
OBJETIVO.	2
OBJETIVO DE LA EXPERIMENTACIÓN	2

CAPITULO 1

FUNDAMENTOS.	3
1.1 CONCEPTOS DE TRANSFERENCIA DE MASA.	3
1.1.1 LEY DE FICK.	4
1.1.2 CONTRADIFUSIÓN EQUIMOLAR Y NO EQUIMOLAR.	6
1.1.3 TRANSFERENCIA DE MASA A TRAVÉS DE UN MEDIO ESTANCADO.	7

CAPITULO 2

FUNDAMENTOS DE TRANSFERENCIA DE MASA INTERFACIAL.	9
2.1 POSTULADOS DE TRANSFERENCIA DE MASA INTERFACIAL.	9
2.1.1 TEORÍA DE LA DOBLE PELÍCULA.	9
2.1.2 TEORÍA DE PENETRACIÓN.	13
2.1.3 TEORÍA DE LA RENOVACIÓN DE LA SUPERFICIE.	15
2.2.1 TEORÍA DE LA DOBLE PELÍCULA CON REACCIÓN QUÍMICA.	16
2.2.1. CONCEPTO DE FACTOR DE MEJORA.	18
2.2.2 TIPOS DE REACCIÓN INTERFACIAL EXISTENTES.	23
2.2.2.1 CASO A: REACCIÓN INSTANTÁNEA CON RESPECTO A LA TRANSFERENCIA DE MASA CON C_A ALTO.	23
2.2.2.2 CASO B: REACCIÓN INSTANTÁNEA CON RESPECTO A LA TRANSFERENCIA DE MASA CON C_B ALTO.	25
2.2.2.3 CASO C: REACCIÓN RÁPIDA CON C_B BAJO.	26

2.2.2.4 CASO D: REACCIÓN RÁPIDA CON C_B ALTO, POR TANTO UNA REACCIÓN DE PSEUDO PRIMER ÓRDEN.	27
2.2.2.5 CASO E Y F: VELOCIDAD INTERMEDIA CON RESPECTO A LA TRANSFERENCIA DE MASA.	28
2.2.2.6 CASO G: REACCIÓN LENTA CON RESPECTO A LA TRANSFERENCIA DE MASA.	30
2.2.2.7 CASO H: REACCIÓN INFINITAMENTE LENTA CON RESPECTO A LA TRANSFERENCIA DE MASA.	31
2.2.3 CINÉTICA DE LA REACCIÓN GAS-LIQUIDO. CASO MONOETANOLAMINA- DIÓXIDO DE CARBONO.	32
2.2.4 GRAFICA DE VAN KREVELENS.	35
2.3 SOLUCIÓN AL MODELO.	37

CAPITULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL.	41
3.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO.	41
3.2 METODOLOGÍA.	45
3.2.1 MATERIALES O RECURSOS.	45
3.2.1.1 PREPARACIÓN DE LA MONOETANOLAMINA 15%P/P.	45
3.2.1.2 PREPARACIÓN DEL ÁCIDO CLORHÍDRICO 0.1 N.	45
3.2.2 PROCEDIMIENTO.	46
3.2.2.1 METODOLOGÍA PARA EL EXPERIMENTO CON MEDIO POROSO.	46
3.2.2.2 METODOLOGÍA PARA EL EXPERIMENTO EN GAS-LÍQUIDO.	47

CAPITULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTALES E INTERPRETACIÓN.	48
4.1 PRESENTACIÓN DE RESULTADOS.	48
4.1.1 ABSORCIÓN DE CO_2 HASTA ALCANZAR EL REGIMEN ESTACIONARIO.	54
4.1.2 RESULTADOS EN ESTADO ESTACIONARIO.	62

CAPITULO 5

CONCLUSIONES.	72
----------------------	-----------

BIBLIOGRAFÍA.	73
APÉNDICE 1	75
APÉNDICE 2	80
APÉNDICE 3	82
APÉNDICE 4	90
APÉNDICE 4-a	90
APÉNDICE 4-b	94
APÉNDICE 4-c	95
APÉNDICE 4-d	96
APÉNDICE 4-e	97
APÉNDICE 4-f	98
APÉNDICE 4g	99
APÉNDICE 5	100
APÉNDICE 6	104
APÉNDICE 7	109
APÉNDICE 7A	109
APÉNDICE 7B	111

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO 1

Figura 1.1 Ejemplo de transferencia de masa.	3
Figura 1.2 Rapidez de la transferencia de masa.	4
Figura 1.3 Contradifusión equimolar.	6
Figura 1.4 Contradifusión no equimolar.	7
Figura 1.5 Difusión a través de un medio estancado.	8

CAPITULO 2

Figura 2.1 Modelo de la doble película para el caso de una absorción gas-líquido.	9
Figura 2.2 Teoría de la penetración.	13
Figura 2.3 Modelo de la doble película para el caso de una absorción gas-líquido, cuando hay presencia de una reacción química.	16
Figura 2.4 Difusión a través de una película donde hay una reacción homogénea.	18
Figura 2.5 Caso A: Reacción instantánea con C_B bajo.	24
Figura 2.6 Caso B: Reacción instantánea con C_B alto.	25
Figura 2.7 Caso C: Reacción rápida (de segundo orden) en la película líquida, con C_B bajo.	26
Figura 2.8 Caso D: Reacción rápida (de pseudo primer orden) en la película líquida, con C_B alto.	27
Figura 2.9 Caso E y F: Reacción con velocidad intermedia en la película líquida y en el cuerpo principal del líquido.	28
Figura 2.10 Caso G: Reacción lenta en el cuerpo principal del líquido, pero con resistencia en la película.	30

Figura 2.11 Caso H: Reacción lenta, sin resistencia a la transferencia de masa.	31
Figura 2.12 Grafica de Van Krevelens y Hoftijzer en la que se ha representado el Factor de mejora vs No. de Hatta para una reacción de pseudo primer orden.	35
Figura 2.13 Sistemas experimentales.	37
Figura 2.14 Modelo de transferencia de masa con reacción química a través de un medio poroso.	38

CAPITULO 3

Figura 3.1 Equipo experimental.	41
Figura 3.2 Parte superior del equipo.	42
Figura 3.3 Sistema de dispersión.	43
Figura 3.4 Vista frontal (a) y superior (b) de la sección de arriba del equipo.	44
Figura 3.5 Parte inferior del equipo, vista frontal.	44

CAPITULO 4

Figura 4.1 Comparación de la absorción del CO₂ en ambos sistemas, transcurridos quince minutos de que inicio la experimentación.	54
Figura 4.2 Comparación de la absorción del CO₂ en ambos sistemas, transcurridos treinta minutos de que inicio la experimentación.	55
Figura 4.3 Comparación de la absorción del CO₂ en ambos sistemas, transcurridos cuarenta y cinco minutos de que inicio la experimentación.	55
Figura 4.4 Comparación de la absorción del CO₂ en ambos sistemas, transcurrida la hora de que inicio la experimentación.	56
Figura 4.5 Comparación de la absorción del CO₂ en ambos sistemas, transcurrida la hora y quince minutos de que inicio la experimentación.	57
Figura 4.6 Comparación de la absorción del CO₂ en ambos sistemas, transcurrida la hora y treinta minutos de que inicio la experimentación.	57

Figura 4.7 Comparación de la absorción del CO₂ en ambos sistemas, transcurrida la hora y cuarenta y cinco minutos de que inicio la experimentación.	58
Figura 4.8 Comparación de la absorción del CO₂ en ambos sistemas, transcurridas las dos horas de que inicio la experimentación.	59
Figura 4.9 Comparación de la absorción del CO₂ en ambos sistemas, transcurridas las dos horas y quince minutos de que inicio la experimentación.	59
Figura 4.10 Comparación de la absorción del CO₂ en ambos sistemas, transcurridas las dos horas y treinta minutos de que inicio la experimentación.	60
Figura 4.11 Comparación de la absorción del CO₂ en ambos sistemas, transcurridas las dos horas y cuarenta y cinco minutos de que inicio la experimentación.	60
Figura 4.12 Comparación de la absorción del CO₂ en ambos sistemas, transcurridas las tres horas de que inicio la experimentación.	61
Figura 4.13 y Figura 4.14 Comparación del modelo teórico con los datos obtenidos experimentalmente.	65
Figura 4.15 Comparación del ajuste de las curvas de perfil de concentraciones teórico y experimental de los sistemas estudiado	69
Figura 4.16 Zona en la que se lleva a cabo la reacción para ambos sistemas experimentales.	71

LISTA DE TABLAS

CAPITULO 2

Tabla 1 Valores de la constante de reacción K_{AM} a 25°C para diferentes aminas en contacto con CO_2.	33
Tabla 2 Variables para las expresiones de la rapidez de transferencia de masa para un sistema gas-líquido y un sistema poroso gas-líquido.	39

CAPITULO 3

Tabla 3 Lista de materiales y recursos requeridos para la experimentación.	45
---	-----------

CAPITULO 4

Tabla 4 y 5 Consumo de Ácido Clorhídrico.	49
Tabla 6 y 7 Concentración de MEA .	51
Tabla 8 y 9 Concentración de CO_2 como una función del tiempo y de la posición.	53
Tabla 10 y 11 Comparación del modelo teórico con los datos obtenidos experimentalmente.	64
Tabla 12 Valores del Número de Hatta para los sistemas experimentales.	67
Tabla 13 Valores del Factor de Mejora para cada sistema experimenta.	68
Tabla 14 Resumen de los resultados obtenidos	70

SIMBOLOGÍA

J_A ; flux del compuesto A con relación a la velocidad molar promedio de todos los componentes.

N_{A_z} ; el flux relacionado con un lugar fijo en el espacio.

D_{AB} ; Difusividad o coeficiente de difusión del componente A en B es una medida de la movilidad de difusión.

y_A ; composición en la fase gas.

C_A ; concentración en la fase líquida.

C_{Ai} ; concentración en la interfase del lado de la fase líquida.

C_{A0} ; concentración inicial en la fase líquida.

C_A^* ; concentración de saturación en la fase líquida.

$\frac{N_A}{N_B}$; en contradifusión es cociente es el número de moles que aporta cada componente.

η ; número de moles.

P_A ; presión parcial.

P_{Ai} ; presión parcial en la interfase .

P_A^* ; presión parcial de saturación.

δ_G ; espesor de la resistencia gaseosa.

δ_L ; espesor de la resistencia líquida.

κ_G ; coeficiente de transferencia de masa individual de la fase gaseosa.

κ_L ; coeficiente de transferencia de masa individual de la fase líquida.

$\kappa_G a$; es el coeficiente individual volumétrico de transferencia de masa en el lado del gas.

$\kappa_L a$; es el coeficiente individual volumétrico de transferencia de masa en el lado del líquido.

H_e ; constante de Henry.

$a = \frac{l^2}{l^3}$, es un área específica de transferencia de masa.

E , se le llama Factor de Mejora.

$R_A a$, es la rapidez de transferencia de masa en presencia de una reacción química.

ζ ; variable adimensional que relaciona la posición y la longitud.

b ; número de Hatta.

k ; constante cinética.

r_f ; representa la rapidez de reacción hacia delante.

K_{AM} ; es la constante cinética de la reacción hacia delante.

r_r ; representa la rapidez de reacción en reversa.

K_C ; es la constante de equilibrio.

ε ; porosidad del sistema.

S ; área de transferencia de masa.

D_{ef} ; difusividad efectiva en el medio poroso.

K''' ; constante cinética asociada a un volumen.

K'' ; constante cinética asociada a un área.

C_1 y C_2 ; concentraciones.

V_1 y V_2 ; volumen.

V_{MEA} ; volumen de Monoetanolamina.

$[HCl]$: Es la concentración del Ácido Clorhídrico.

V_{HCl} : Es el volumen de Ácido Clorhídrico.

INTRODUCCIÓN.

La presencia de operaciones de separación en las plantas de proceso se considera que comprende el 70 % de la inversión capital, son sumamente importantes ya que, en ellas, una mezcla se transforma en dos o más productos de composición diferente, buscando obtener el o los compuestos de interés con una concentración casi pura para así alimentar el proceso. Es por eso que el ingeniero químico debe estar relacionado con las operaciones de separación, en las que se garantiza el cumplimiento de los criterios para la obtención del producto final.

En el presente trabajo, se describe un análisis experimental que se realizó en dos diferentes sistemas en los que se lleva a cabo una separación la cual es clasificada dentro de las operaciones de separación por transferencia de masa o también llamadas por difusión. Se trata de un proceso que busca alcanzar el estado estacionario con un aporte de masa en fase gas donde el agente que permite la separación se encuentra en fase líquida, y cuando tiene contacto con la fase gas inicia una reacción química, es decir se realiza una absorción con reacción química.

La finalidad del estudio experimental es incrementar la cantidad de CO_2 absorbido en relación al que se alcanza en un sistema $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, para esto como se mencionó al inicio del párrafo anterior se propusieron dos sistemas de absorción con reacción química el primero consiste en poner en contacto directamente por una cara una solución de monoetanolamina al 15% en peso con él CO_2 y el otro sistema consiste en poner en contacto el CO_2 con un medio poroso embebido con MEA al 15%, de manera que se determine cuál de los dos sistemas y en qué porcentaje permite una mayor absorción del CO_2 en relación con la que se obtiene con agua utilizando el parámetro llamado factor de mejora.

OBJETIVO.

Se busca que el experimentador se percate experimentalmente de la importancia de la competencia entre la rapidez de reacción y la difusión que se presenta durante la absorción de CO_2 en una solución de Monoetanolamina al 15% en dos sistemas de reacción diferentes.

- El primer sistema, el CO_2 es absorbido a través de medio poroso saturado con MEA.
- El segundo sistema, el CO_2 es absorbido directamente a través de la fase líquida (monoetanolamina).

OBJETIVO DE LA EXPERIMENTACIÓN

Determinar cuál de los dos sistemas experimentales estudiados favorece más la absorción química del CO_2 en MEA al 15% en peso, en el primer sistema, el CO_2 es absorbido a través de medio poroso saturado con MEA y en el otro sistema, el CO_2 entra en contacto directo con la MEA, el parámetro que permitirá conocer cuál de los dos sistemas ofrece mejores condiciones de absorción de CO_2 es el factor de mejora.

CAPITULO 1

FUNDAMENTOS.

1.1 CONCEPTOS DE TRANSFERENCIA DE MASA.

La transferencia de masa se refiere al movimiento de especies químicas desde una región de alta concentración hacia una de menor concentración y se transfiere por dos mecanismos; difusión y convección. Para que exista la transferencia de masa, se requiere de la presencia de dos regiones con composiciones químicas diferentes, como el ejemplo de la Figura 1.1, la solución alcanzara espontáneamente la uniformidad por efecto de la difusión, ya que las sustancias se moverán de un punto de concentración elevada a otro de baja concentración. A esta tendencia al equilibrio frecuentemente se le llama *fuerza impulsora*, es el mecanismo que se encuentra detrás de muchos fenómenos de transporte. La fuerza impulsora primaria para la transferencia de masa es la diferencia de concentración.

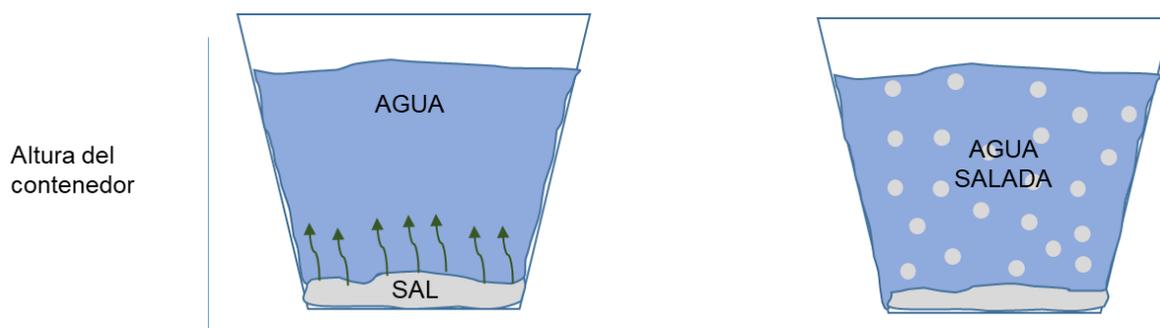


Figura 1.1 Ejemplo de transferencia de masa.

En la Figura 1.1 en la parte de la izquierda se observa un vaso con agua (B) al cual se le ha añadido sal (A), el flujo de la especie A se presentara en la dirección donde su concentración sea menor, es decir A migrara hacia B para después disolverse como se representa en la parte de la derecha de la figura y conforme pase el tiempo A y B alcanzaran el equilibrio.

1.1.1 LEY DE FICK.

La Ley de Fick fue propuesta en 1855, en ella se afirma que la causa de la **difusión** de una especie química en el espacio de una mezcla es proporcional al gradiente de concentración de esa especie en dicho lugar y puede expresarse como

$$\text{Flujo de masa} \propto \text{gradiente de concentración}$$

Para explicar lo anterior hay que retomar el ejemplo dado por la Figura 1.1, y apoyarnos de la Figura 1.2 la cual se encuentra a continuación.

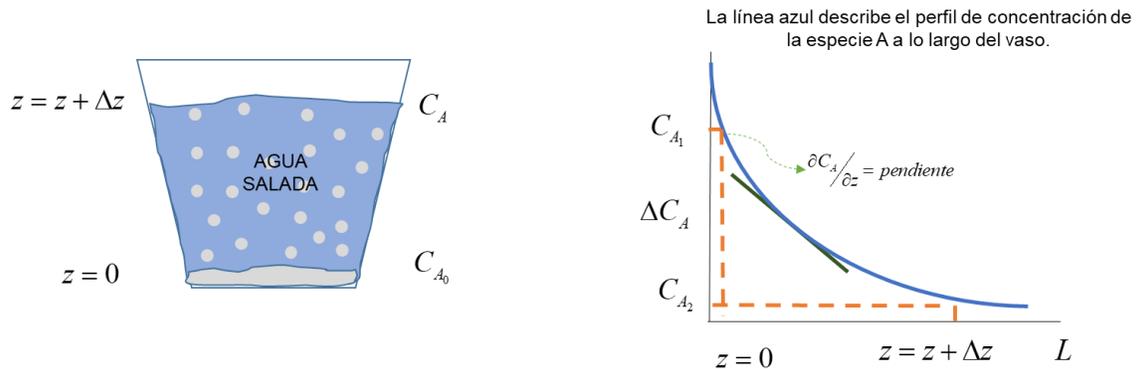


Figura 1.2 Rapidez de la transferencia de masa.

En la parte derecha de la Figura 1.2 mostramos la tendencia que siguió la especie A hasta alcanzar la saturación en el vaso, la razón de esta migración es proporcional al gradiente de concentración, (el cual representa el cambio en la concentración C_A por unidad de longitud en la dirección z del flujo).

La rapidez con la que se transfirió el componente A (la sal al agua) se puede expresar con dos ecuaciones, la primera dada por la ecuación 1.1 la cual describe el flux del compuesto A con relación a la velocidad molar promedio de todos los componentes.

$$J_A = -D \frac{C_{A_1} - C_{A_2}}{L} \quad 1.1$$

Donde:

J_A representa el flux difusivo de la especie A; $C_{A_1} - C_{A_2}$ es la diferencia de concentración de A entre los planos "1" y "2"; y L es el espesor de la película líquida.

Supongamos que la ecuación 1.1 es aplicable sobre un incremento pequeño de distancia Δz y que la diferencia de concentración sobre esta distancia es ΔC_A , de modo que hacemos corresponder L con Δz , y $C_{A_1} - C_{A_2}$ con $-\Delta C_A$.

El signo es negativo por la definición del operador delta, quedando expresado de la siguiente manera.

$$\Delta C_A = C_A(z + \Delta z) - C_A(z)$$

El flux promedio a través de la distancia Δz , está dada por la ecuación 1.1-1

$$J_A = -D \frac{\Delta C_A}{\Delta z} = -D \frac{C_A(z + \Delta z, t) - C_A(z, t)}{\Delta z} \quad 1.1-1$$

De la Figura 1.2 es claro que $\frac{\Delta C_A}{\Delta z}$ representa la pendiente promedio sobre la región Δz . Cuando más pequeña sea Δz , mejor será la representación de la pendiente en un punto z . En el límite cuando $\Delta z \rightarrow 0$, se obtiene la derivada parcial de C_A con respecto a z .

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \left[\frac{C_A(z + \Delta z, t) - C_A(z, t)}{\Delta z} \right] = \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad 1.1-2$$

Se tiene entonces, el flux difusivo de la especie A en cualquier distancia y en cualquier tiempo está dada por la ecuación 1.2

$$J_{A_z} = -D \frac{dC_A}{dz} \quad 1.2$$

La ecuación 1.2 expresa la Ley de Fick aplicable a soluciones diluidas de densidad constante.

1.1.2 CONTRADIFUSIÓN EQUIMOLAR Y NO EQUIMOLAR.

La contradifusión equimolar es el fenómeno por el cual las moléculas individuales de un gas A se distribuyen en otro gas B por medio de desplazamientos individuales y desordenados de las moléculas. Se muestra en la Figura 1.3 para dos gases A y B a presión total constante, en dos cámaras conectadas por un tubo que sirve para que se verifique la difusión molecular en estado estacionario.

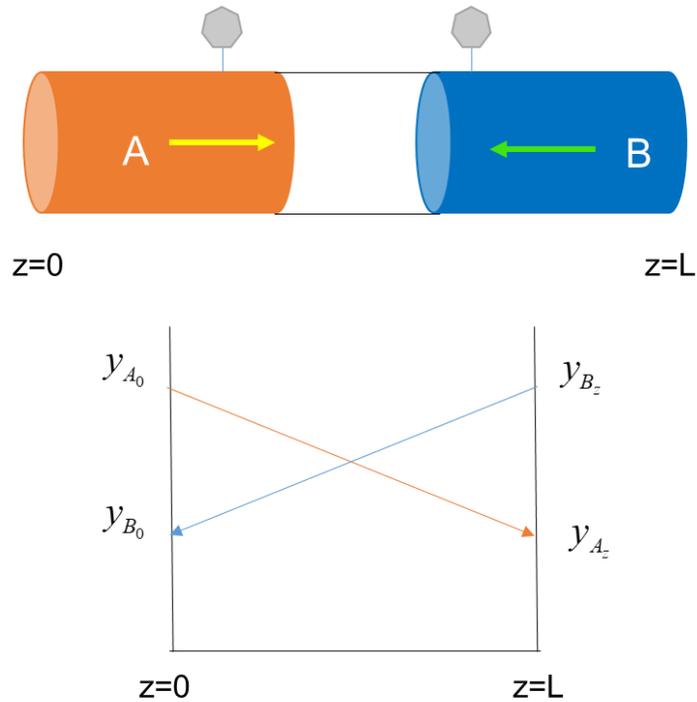


Figura 1.3 Contradifusión equimolar.

En la Figura 1.3 se describe esquemáticamente el comportamiento de los gases A y B, puesto que la presión total es constante, los moles de A que se difunden hacia la derecha deben ser iguales que los moles netos de B, que lo hacen hacia la izquierda.

En este caso los componentes A y B se difunden con iguales flujos pero en sentidos opuestos ($N_A = -N_B$).

La ecuación 1.4 describe el flux para el caso de una difusión equimolar.

$$N_{A_z} = -CD_{AB} \left(\frac{y_{A_L} - y_{A_0}}{L} \right) \quad 1.4$$

En el caso de que la difusión no se lleve a cabo de manera equitativa, como es el caso que se muestra en la Figura 1.4, la ecuación que ayuda a describir el flux en este tipo de sistemas es la ecuación 1.5.

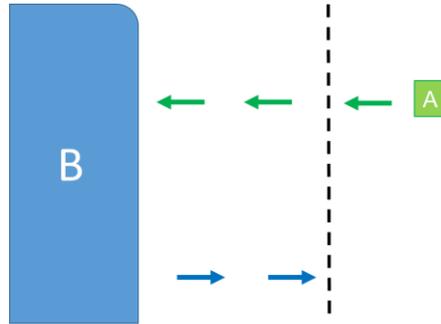


Figura 1.4 Contradifusión no equimolar.

Reacción: $A \rightarrow \eta B$

Debido a la reacción los moles de A que se difunden son diferentes a los de B se debe poner todo en términos de la misma variable para poder solucionar la ecuación general de la difusión.

Se tiene que $\frac{N_A}{N_B} = \frac{1}{\eta}$, despejando se obtiene $N_B = -\eta N_A$, sustituyendo esa variable se llega a la ecuación para la contradifusión no equimolar.

$$N_{A_z} = \frac{CD_{AB}}{L\alpha} \text{Ln} \left(\frac{1 - \alpha y_{A_L}}{1 - \alpha y_{A_0}} \right) \quad 1.5$$

1.1.3 TRANSFERENCIA DE MASA A TRAVÉS DE UN MEDIO ESTANCADO.

El tercer caso es aquel donde A se difunde a través de un gas B que permanece estático ($N_{B_z} = 0$). En este caso el flujo de N_{A_z} es constante.

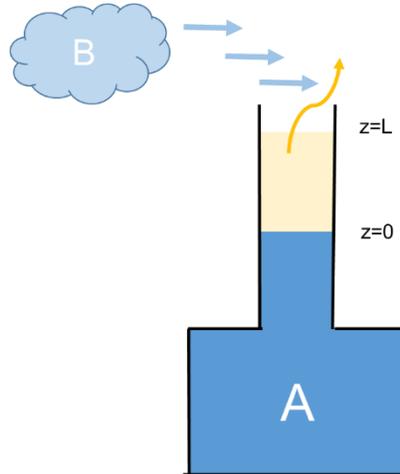


Figura 1.5 Difusión a través de un medio estancado.

En este caso se representa a través de una columna líquida (A) que se evapora en el seno de la fase gaseosa. La concentración del gas (A) varía desde la concentración de saturación en la interfase (C_{A_i}) hasta el seno de una corriente gaseosa (C_{A_2}). Aunque es solo el componente A el que se evapora, se necesita información de la transferencia de masa del componente B.

Tradicionalmente todos los componentes se mueven a la misma velocidad, basta con la ecuación de continuidad y las condiciones de borde adecuadas para describir el movimiento, sin embargo en el caso en que los componentes se mueven a diferentes velocidades, debemos imponer alguna relación adicional en la que se especifique el movimiento relativo de los componentes entre sí o con respecto a la mezcla.

La ecuación que describe el flux de difusión a través de un medio estancado está dada por la ecuación 1.6.

$$N_{A_z} = -\frac{CD_{AB}}{z} \frac{y_{A_0} - y_{A_L}}{y_{B_{ml}}} \quad 1.6$$

CAPITULO 2

FUNDAMENTOS DE TRANSFERENCIA DE MASA INTERFACIAL.

Una parte importante de las operaciones unitarias en Ingeniería química está relacionada con el problema de modificar la composición de soluciones y mezclas mediante diversos métodos, si las operaciones cambian la composición de soluciones, entonces se conocen como operaciones de transferencia de masa.

2.1 POSTULADOS DE TRANSFERENCIA DE MASA INTERFACIAL.

2.1.1 TEORÍA DE LA DOBLE PELÍCULA.

La teoría de la doble película fue la primera en representar las condiciones que tienen lugar cuando se transfiere materia desde una corriente de un fluido hacia otra. Lewis y Witman (1994) desarrollaron estos conceptos.

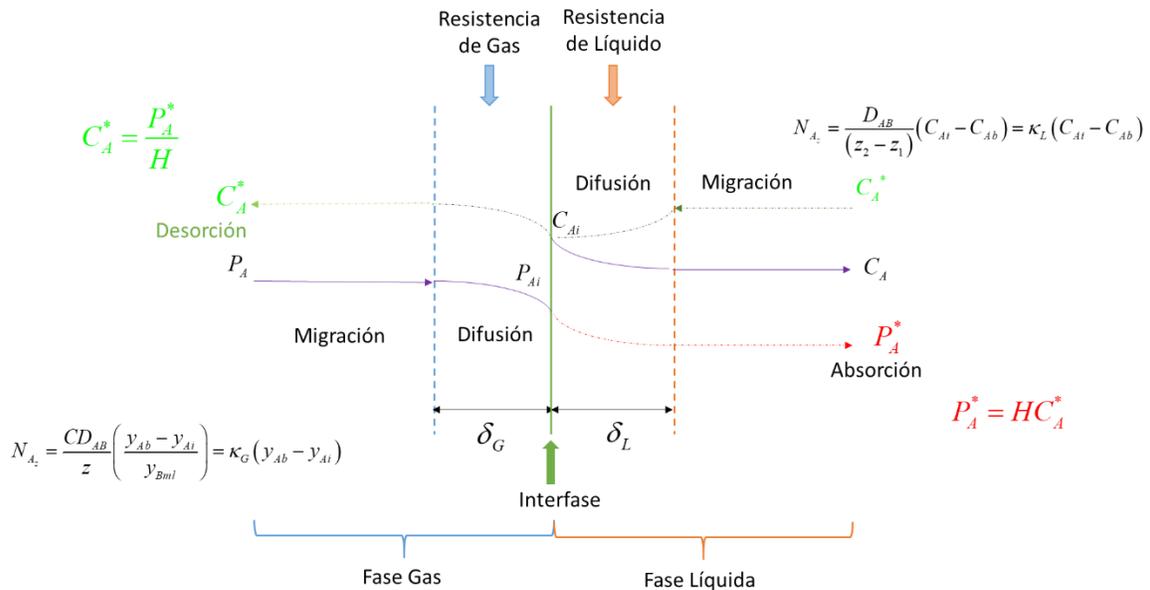


Figura 2.1 Modelo de la doble película para el caso de una absorción gas-líquido.

En la figura 2.1, se muestra un sistema de dos películas gas-líquido, donde el gas está compuesto de A y B, A es soluble en el líquido pero B no se disuelve.

Del lado izquierdo se encuentra el cuerpo gaseoso, siguiendo al soluto A desde el seno de la fase gaseosa este migra a concentración constante P_A y posteriormente se difunde a través de una capa gaseosa estancada, la cual actúa como una resistencia a la transferencia de masa, dicha capa es consecuencia del gas B no disuelto en la fase líquida y al espesor se le asignara el nombre δ_G ,

Después el soluto A tiene contacto con la interfase gas-liquido, donde alcanzará una concentración de interfase P_{Ai} del lado del gas y una concentración C_{Ai} del lado del líquido. En la interfase se presenta una competencia entre la velocidad de disolución del soluto A en la fase líquida, contra el fenómeno de difusión el cual está asociado al gradiente de concentración en la fase líquida, se asume que la velocidad de disolución es mayor que la de difusión, trayendo como consecuencia la formación de una zona de espesor desconocido δ_L , del lado de la fase líquida, que actúa como una resistencia más.

La línea punteada inferior muestra hipotéticamente el seguimiento de la concentración del soluto A en la fase líquida hasta alcanzar una concentración de saturación P_A^* , sin embargo para conocer el valor de esta variable se debe recurrir a la ecuación de Henry dada por la ecuación 2.3, porque al existir un cambio de disolvente no es posible medirlo directamente.

En un momento dado la fase líquida estará saturada y no podrá absorber más soluto A, tendrá una concentración de saturación que será C_A^* , esta concentración será más alta que la concentración de interfase como se muestra en la línea punteada superior, como consecuencia el soluto A migrara del seno de la fase líquida hacia la resistencia líquida para después difundirse hasta la interfase, en donde nuevamente alcanzara una concentración C_{Ai} , aquí se desorberá el gas disuelto en el líquido a través de la resistencia gaseosa hacia el seno de la fase gas hasta alcanzar una concentración C_A^* sería deseable conocer el valor de esta variable pero por existir un cambio de disolvente, nuevamente debemos recurrir a la ecuación 2.3.

Para cuantificar el flux en dirección z del lado de fase gas a la interfase, se utilizará la ecuación 2.1.

$$N_{A_{z_{G-i}}} = \kappa_G (P_{Ab} - P_{Ai}) \quad 2.1$$

Donde κ_G es el coeficiente de transferencia de masa individual de la fase gaseosa.

Para cuantificar el flux en la dirección z del lado de la interfase a la película líquida, utilizaremos la ecuación 2.2.

$$N_{A_{z-L}} = \kappa_L (C_{A_i} - C_{A_b}) \quad 2.2$$

Donde κ_L es el coeficiente de transferencia de masa individual de la fase líquida.

Las ecuaciones anteriores presentan dos variables P_{A_i} y C_{A_i} que son indeseables por lo complejo de la evaluación directa de las mismas. Para poder conocer el valor de estas variables en la teoría de la doble capa se habla de dos equilibrios uno externo (película gaseosa – película líquida) y otro interno (interfase).

El equilibrio externo es cuando la velocidad de absorción y desorción es la misma, se dice que se ha alcanzado un fenómeno de contradifusión equimolar cuando el número de moles que pasan de la fase gas a la fase líquida, es igual al número de moles que pasan a la fase líquida a la fase gas, por lo tanto se adquiere concentraciones en equilibrio, la Ley de Henry nos permiten conocer las concentraciones en el equilibrio, con la siguiente ecuación.

$$P_A^* = H_e C_A^* \quad 2.3$$

Ahora bien el equilibrio interno se lleva a cabo en la interfase la cual puede asumirse que no tiene espesor, se supone que en la interfase se alcanza instantáneamente el equilibrio, porque no acumula materia, solo es una zona de transición en donde coexisten dos concentraciones en diferentes fases P_{A_i} y C_{A_i} , por lo que se considera que los fluxes de ambas fases están en equilibrio y se pueden igualar.

$$N_{A_z} = \kappa_G (P_{A_b} - P_{A_i}) = \kappa_L (C_{A_i} - C_{A_b}) \quad 2.4$$

Sustituyendo la ecuación 2.3 en la ecuación 2.4 se obtiene P_{A_i} y C_{A_i} en términos de variables conocidas y haciendo el álgebra pertinente la cual se explica con más detalle en el ANEXO 1, llegamos a las ecuaciones para calcular el flux global.

La ecuación 2.5, cuantifica el flux del soluto A, a través de la doble película, en términos de las concentraciones en la fase gaseosa.

$$N_{A_z} = \frac{1}{\frac{1}{\kappa_G} + \frac{H}{\kappa_L}} (P_{A_b} - P_A^*) \quad 2.5$$

La ecuación 2.6, cuantifica el flux del soluto A, a través de la doble película, en términos de las concentraciones en la fase líquida.

$$N_{A_z} = \frac{1}{\frac{1}{\kappa_L} + \frac{1}{H\kappa_G}} (C_A^* - C_{Ab}) \quad 2.6$$

También se pueden expresar los flux en términos de un solo coeficiente de transferencia de masa, para diferenciarlos de los coeficientes individuales estos se expresan en mayúsculas (en el APENDICE 1 se explica a detalle cómo se obtuvieron ambos).

$$N_{A_z} = K_G (P_{Ab} - P_A^*) \quad 2.7$$

Donde K_G es el coeficiente global de lado de gas.

$$N_{A_z} = K_L (C_A^* - C_{Ab}) \quad 2.8$$

Donde K_L es el coeficiente global de lado de líquido.

Con esto concluimos que el flux global del soluto A, a través de la película líquida puede calcularse en la fase líquida o en la fase gas y usando cualquiera de las ecuaciones anteriores.

Si bien la teoría de la doble capa explica el fenómeno que abordado en este trabajo, existen otras teorías que dan una manera de observar la dinámica de ese fenómeno desde otra perspectiva.

2.1.2 TEORÍA DE PENETRACIÓN.

La teoría de la doble película que se describió anteriormente supone que el flux de la interfase es constante, por lo tanto no existe acumulación. El modelo de la película es un modelo en estado estacionario.

Sin embargo Higbie (1935) hizo hincapié en que en varios casos el tiempo de exposición de un fluido a la transferencia de masa es pequeño, por lo que no se desarrolla el gradiente de concentración, que caracteriza el estado estacionario.

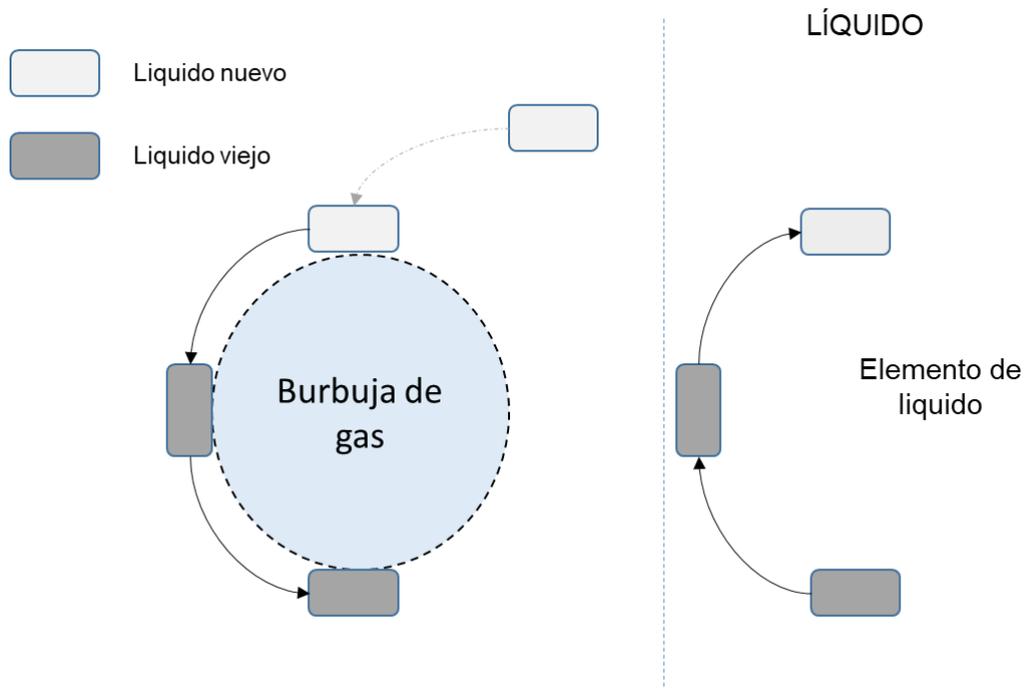


Figura 2.2 Teoría de la penetración.

En la figura 2.2 Se esquematiza un gas representado por una burbuja que es soluble en el líquido. El gas asciende a través del líquido, del seno de la fase líquida migra un elemento nuevo hasta la parte superior de una burbuja o la interfase, el elemento líquido que representamos con el rectángulo gris claro, entra en contacto con el gas durante el tiempo t , tiempo que la burbuja requiere para ascender una distancia igual a su diámetro, la partícula líquida es desplazada por un nuevo elemento líquido, mientras el elemento viejo resbala a lo largo de la superficie de la burbuja, como el tiempo de contacto es corto, en realidad la difusión no puede alcanzar el estado estacionario como se describía en la teoría de la película. El soluto penetra en el elemento líquido por un proceso de difusión transitoria que es descrito por la ley de Fick dada por la ecuación 2.9.

$$\frac{\partial C_A}{\partial \theta} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \quad 2.9$$

Cuyas condiciones iniciales y de frontera son:

$$\theta = 0 ; C_A = C_{A_b} \text{ para } 0 \leq z \leq \infty \quad 2.9a$$

$$z = 0 ; C_A = C_{A_i} \text{ para } \theta > 0$$

2.9b

$$z = \infty ; C_A = C_{A_b} \text{ para } \theta > 0 \quad 2.9c$$

Resolviendo la ecuación, se obtiene el flux promedio durante el tiempo de exposición.

$$N_{A_z} = 2(c_{A_i} - c_{A_b}) \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi \theta}} \quad 2.10$$

Comparando con la ecuación

$$\kappa_L = \frac{N_{A_z}}{(C_{A_i} - C_{A_b})} = 2 \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi \theta}} \quad 2.11$$

Con κ_L proporcional a $\sqrt{D_{AB}}$ para diferentes solutos en las mismas circunstancias.

La teoría de penetración se ha aplicado también a la absorción con reacción química. En la obra de Sherwood y Pigford se exponen numerosos ejemplos de este método. [Treybal, R. Operaciones de Transferencia de Masa. ISB 968- 6046 -34-8. Mc Graw Hill. 2 Edición

2.1.3 TEORÍA DE LA RENOVACIÓN DE LA SUPERFICIE.

Con el objetivo de perfeccionar la teoría de penetración, Danckwerts (1951) sugirió lo que puede ser un panorama más realista, donde al estar los elementos de fluido entrando y saliendo de la zona interfacial, están expuestos, a diferentes intervalos de tiempo, anulando la hipótesis básica de la teoría de Higbie donde considera que el tiempo de contacto es constante.

La interfase liquido-gas es entonces un mosaico de elementos superficiales con diferentes registros de tiempo de exposición, donde la transferencia de masa se da por difusión en régimen transitorio en un medio seminfinito.

Danckwerts supuso que la posibilidad de que un elemento de la superficie fuera remplazado por otro se daba al azar y no dependía del tiempo que hubiese permanecido en la superficie, luego tomando a s como la rapidez fraccionaria de remplazo de los elementos Danckwerts encontró para el modelo de renovación de superficie:

$$N_{A_z} = (C_{A_i} - C_{A_b}) \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi}} \sqrt{\pi s} = \sqrt{D_{AB} s} (C_{A_i} - C_{A_b}) \quad 2.12$$

Para este modelo, el coeficiente de transferencia de masa es igual a $\sqrt{D_{AB} s}$.

Aunque los valores para s por lo regular no se conocen, se pueden determinar de manera experimental midiendo el coeficiente de transferencia de masa.

La teoría de penetración se ha aplicado también a la absorción con reacción química. En la obra de Sherwood y Pigford se exponen numerosos ejemplos de este método. [Treybal, R. Operaciones de Transferencia de Masa. ISB 968- 6046 -34-8. Mc Graw Hill. 2 Edición]

2.2.1 TEORÍA DE LA DOBLE PELÍCULA CON REACCIÓN QUÍMICA.

En el tema 2.1.1.1 Teoría de la doble película, se estableció que el fenómeno de transferencia de masa descrito está gobernado por la solubilidad del gas A en el líquido, debido a que el soluto A no reacciona con la fase líquida.

A continuación, en este apartado se expone lo que sucede en el sistema gas-líquido cuando existe de por medio una reacción química. En la figura 2.3 se observa esquemáticamente el sistema con la presencia de una reacción química.

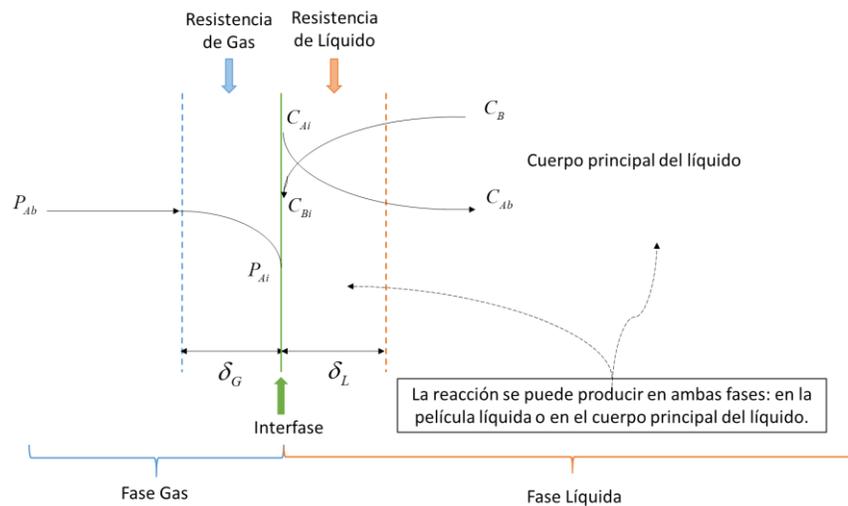


Figura 2.3 Modelo de la doble película para el caso de una absorción gas-líquido, cuando hay presencia de una reacción química.

En la figura 2.3 Se observan los perfiles de concentración de los reactivos A (gas) y B (líquido). El perfil de A, después de tener contacto con el reactivo B decrece a lo largo de la fase líquida en dirección al seno del líquido, en donde A se encuentra en menor proporción que el reactivo B. Por otro lado el perfil de concentración de B, presenta un comportamiento similar al perfil de concentración de A, solo que este en dirección hacia la fase gaseosa.

En el caso del modelo de la doble película con reacción química, hay tres zonas que se deben considerar: la interfase, la resistencia líquida y el cuerpo principal del líquido. Ya que dependiendo de los reactivos A y B, las reacciones pueden ser instantáneas, A al tener contacto con B reacciona inmediatamente y la reacción se lleva a cabo en la interfase. Si la reacción es rápida se produce en una zona estrecha dentro de la resistencia líquida y si la reacción es lenta se lleva a cabo dentro de la resistencia líquida y en el cuerpo principal del líquido.

Para el sistema de la doble película con reacción química, se realiza un balance de materia a través de la interfase en términos de los coeficientes de transferencia de masa y se llega a la ecuación 2.13.

$$R_A a = \kappa_G a (P_{Ab} - HC_{Ai}) = E \kappa_L a (C_{Ai} - C_{Ab}) \quad 2.13$$

Donde:

$R_A a$, es la rapidez de transferencia de masa en presencia de una reacción química.

$a = \frac{l^2}{l^3}$, es un área específica de transferencia de masa.

E , se le llama Factor de Mejora.

$\kappa_G a$ y $\kappa_L a$, son los coeficientes individuales volumétricos de transferencia de masa

Realizando un tratamiento a la ecuación 2.13, similar al que se le dio a la ecuación 2.4, es cual se explica a detalle en el APENDICE 2, llegamos a la ecuación 2.14 que representa la velocidad.

$$R_A a = \frac{1}{\frac{1}{\kappa_G a} + \frac{H}{\kappa_L a E} + \frac{H}{k C_B f}} (P_{Ab} - HC_{Ab}) \quad 2.14$$

Resistencia de
Resistencia de
Resistencia de
gaseosa
liquida
seno liquido

En caso de que toda la especie A reaccionara dentro de la zona liquida la ecuación 2.14 tomaría la forma:

$$R_A a = \frac{1}{\frac{1}{\kappa_G a} + \frac{H}{\kappa_L a E} + \frac{H}{k C_B f}} (P_{Ab}) \quad 2.14-1$$

2.2.1. CONCEPTO DE FACTOR DE MEJORA.

En la teoría de la doble capa con reacción química aparece un término nuevo, el factor de mejora, este término nos indica cuanto se ha mejorado la transferencia de masa por efecto de la reacción química respecto a la transferencia de masa sin reacción química, lo cual se expresa de la siguiente manera:

$$E = \frac{\text{Velocidad de Absorción de A cuando se produce reacción}}{\text{Velocidad de absorción de A cuando solo hay transferencia de masa}}$$

Para definir el factor de mejora, se usará de apoyo el fenómeno que se observa en Figura 2.4.

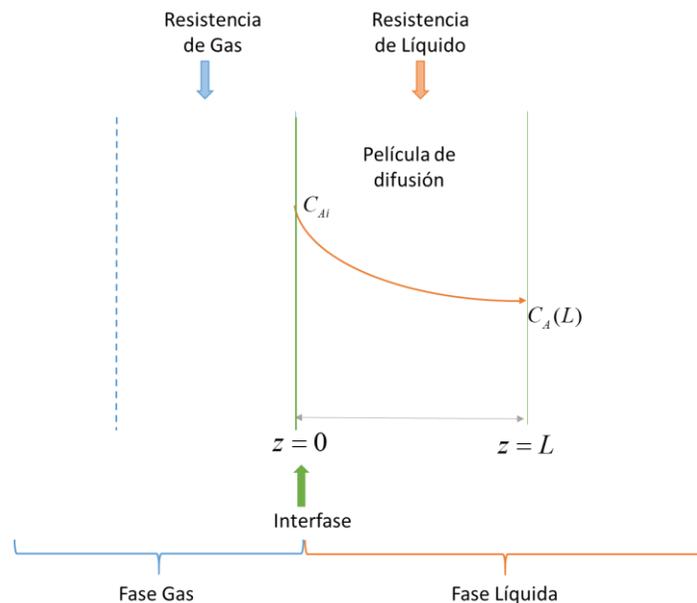


Figura 2.4 Difusión a través de una película donde hay una reacción homogénea.

En la figura 2.4 Se observa el perfil de concentración de A, que se lleva a lo largo de la resistencia líquida. Se considera que el perfil se puede seguir a partir de las concentraciones C_{A_0} y $C_A(L)$.

Se tomara el ejemplo de la figura 2.4 para obtener el flux de A, cuando no existe reacción química y otro cuando A reacciona en la fase líquida, haciendo el cociente con los fluxes se definirá lo que es el factor de mejora y la influencia que tiene la presencia de una reacción química en la transferencia de masa.

El flux de A se establece a partir de la ecuación 2.15

$$N_{A_z} = -CD_{AB} \frac{dy_A}{dz} + y_A(N_{A_z} + N_{B_z}) \quad 2.15$$

Las condiciones de frontera para el sistema que estamos describiendo serían las siguientes:

$$z = 0 ; C_A = C_{A_0}$$

$$z = L ; C_A = C_A(L) = 0$$

Si el fenómeno es meramente difusivo, es decir no hay presencia de reacción química, el flux para el compuesto A queda expresado con la ecuación de la contradifusión equimolar, dada a continuación por la ecuación 2.16

$$N_{A_z} = \frac{C_{A_0} D_{AB}}{L} \quad 2.16$$

En el APENDICE 3 se describe de forma específica la reducción de la ecuación 2.15 hasta llegar a la ecuación 2.16.

Posteriormente se determinara la ecuación para el flux de A, el cual ahora tendrá características difusivas y de reacción, se hace entonces las siguientes especificaciones para el sistema:

- Régimen permanente
- Difusión unidireccional en la dirección z
- Existe reacción química de primer orden

Se requiere obtener una ecuación para el perfil de concentraciones que considere las propiedades difusivas y de la reacción, por lo que se recurre a la Ecuación de Continuidad, que está dada por la ecuación 2.17

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + V_x \frac{\partial C_A}{\partial x} + V_y \frac{\partial C_A}{\partial y} + V_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) + r_A \quad 2.17$$

Tomando en cuenta las especificaciones que se establecieron para el sistema, la ecuación 2.17-1 se reduce a la siguiente ecuación:

$$D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} + r_A = 0 \quad 2.17-1$$

En este ejemplo la cinética de la reacción al ser de primer orden queda descrita por la ecuación 2.17-2

$$r_A = -k_0 C_A \quad 2.18$$

Sustituyendo la ecuación 2.18 en la ecuación 2.17-1 obtenemos la ecuación 2.17-3

$$D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - k_0 C_A = 0 \quad 2.17-3$$

Con la finalidad de resolver la ecuación diferencial de segundo grado se propone un cambio de variable para hacerla adimensional, es así que se define:

$$\zeta = \frac{z}{L} \quad 2.19$$

Sustituyendo la variable adimensional en la ecuación 2.17-3 se llega a la ecuación 2.17-4, el desarrollo matemático completo en donde se explica a detalle cómo se llegó a la ecuación 2.17-4 se encuentra en el APENDICE 3:

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial \zeta^2} - \frac{k_0 L^2}{D_{AB}} C_A = 0 \quad 2.17-4$$

La ecuación 2.17-4 es adimensional, por lo que se realiza un cambio de variable, donde definimos:

$$b^2 = \frac{kL^2}{D_{AB}} \quad 2.20$$

Donde b se expresa en base a la constante cinética de la reacción.

Es frecuente encontrar en la literatura a la expresión del número de Hatta en términos del coeficiente de transferencia de masa (Levenspiel, 8), se muestra a detalle en el APÉNDICE 3 como se llegó a la expresión siguiente:

$$b^2 = \frac{\sqrt{D_{AB} k C_B}}{\kappa_{Al}} = M_H^2 \quad 2.20-1$$

Esta manera de expresar el número de Hatta será útil en el tema 2.2.2.4 para explicar la gráfica de Van Krevelens y Hoftijzer.

Al sustituir en número de Hatta en la ecuación 2.17-4, se puede escribir como:

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial \zeta^2} - b^2 C_A = 0 \quad 2.17-5$$

Dando solución a la ecuación 2.17-5 la cual se ve puntualmente ANEXO 3, se llega a la ecuación 2.21, la cual nos describe el fenómeno considerando la difusión y la reacción del componente A, a lo largo de la resistencia líquida.

$$C_A = C_{A_0} \frac{\text{Senhb} \left(1 - \frac{z}{L} \right)}{\text{Senhb}} \quad 2.21$$

Ya que se ha obtenido la ecuación 2.21, esta se utiliza para dar solución a la ecuación 2.15, dicha solución describe en el ANEXO 3

La ecuación 2.22 describe el flux cuando existe reacción química.

$$R_{A_z} a = \frac{C_{A_0} D_{AB}}{L} \left(\frac{b}{\tanh b} \right) \quad 2.22$$

Ya que se cuenta con las ecuaciones que describen el flux en ausencia de reacción química y cuando existe una, se puede realizar el cociente entre ambas ecuaciones para definir el factor de mejora.

$$\frac{R_{A_z} a}{N_{A_z}} = \frac{\frac{C_{A_0} D_{AB}}{L} \left(\frac{b}{\tanh b} \right)}{\frac{C_{A_0} D_{AB}}{L}} = \left(\frac{b}{\tanh b} \right)$$

Por lo que el factor de mejora queda definido como:

$$E = \left(\frac{b}{\tanh b} \right) \quad 2.23$$

Donde:

b ; es el número de Hatta.

El factor de mejora es una cantidad finita mayor a uno, podemos concluir que:

- Cuando el número de Hatta (b) es grande $\tanh(b) \rightarrow 1$; El factor de mejora sería igual al número de Hatta, el fenómeno es dominado por la reacción química.

$$E = \left(\frac{b_{grande}}{\tanh b_{grande}} \right) = \left(\frac{b_{grande}}{1} \right) = b_{grande}$$

- Cuando el número de Hatta (b) es pequeño $\tanh(b) \rightarrow b$; El factor de mejora se aproximaría a 1, entonces el flux cuando existe reacción química sería muy parecido al flux cuando no hay presencia de esta, por lo que el fenómeno es dominado por la difusión.

$$E = \left(\frac{b_{pequeño}}{\tanh b_{pequeño}} \right) = \left(\frac{b_{pequeño}}{b_{pequeño}} \right) = 1$$

2.2.2 TIPOS DE REACCIÓN INTERFACIAL EXISTENTES.

Resulta que Levenspiel (8) considera que existen ocho casos por considerar, para la doble película con reacción química, que van desde el extremo de una reacción infinitamente rápida (control por transferencia de masa) al otro extremo de una reacción muy lenta (donde no se requiere tomar en cuenta las resistencias a la transferencia de masa). Los ocho casos especiales se describen de manera particular a continuación.

Levenspiel subdivide los ocho casos en tres: cuando presenta una velocidad de reacción rápida, intermedia o lenta.

En los primeros cuatro casos la reacción es rápida y se llevan a cabo en la interfase o en la resistencia líquida.

2.2.2.1 CASO A: REACCIÓN INSTANTÁNEA CON RESPECTO A LA TRANSFERENCIA DE MASA CON C_A ALTO.

Como se puede observar en la figura 2.5 Los reactivos deben difundirse de la resistencia líquida que contenga tanto A como B, debido a que el líquido puede contener A o B, pero no ambos, por lo tanto un cambio en P_A o en C_B moverá el lugar donde se ubica la reacción. Las velocidades de difusión de A y B determinarán la velocidad de transferencia de masa.

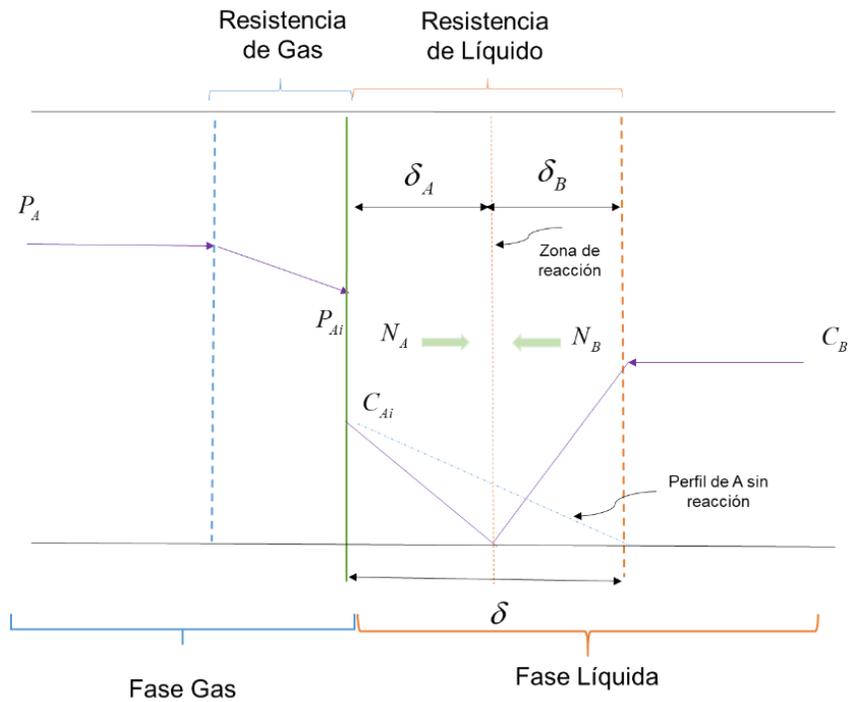


Figura 2.5 Caso A: Reacción instantánea con C_B bajo.

Tomando en cuenta las anteriores características, la ecuación 2.14, queda expresada como:

$$RA_Z = K_{Al} \left(1 + \frac{D_{Bl} C_B}{b D_{Al} C_{Ai}} \right) = K_{Al} \left(1 + \frac{D_{Bl} C_B H}{b D_{Al} P_A} \right) \quad 2.24$$

En el APENDICE 4-a se explica a detalle cómo se obtuvo a la ecuación 2.24 a partir de la ecuación 2.14.

2.2.2.2 CASO B: REACCIÓN INSTANTÁNEA CON RESPECTO A LA TRANSFERENCIA DE MASA CON C_B ALTO.

En la figura 2.6 se describe gráficamente este caso, en la concentración de B es alta, esta condición hace que la zona de reacción se presente ahora en la interfase.

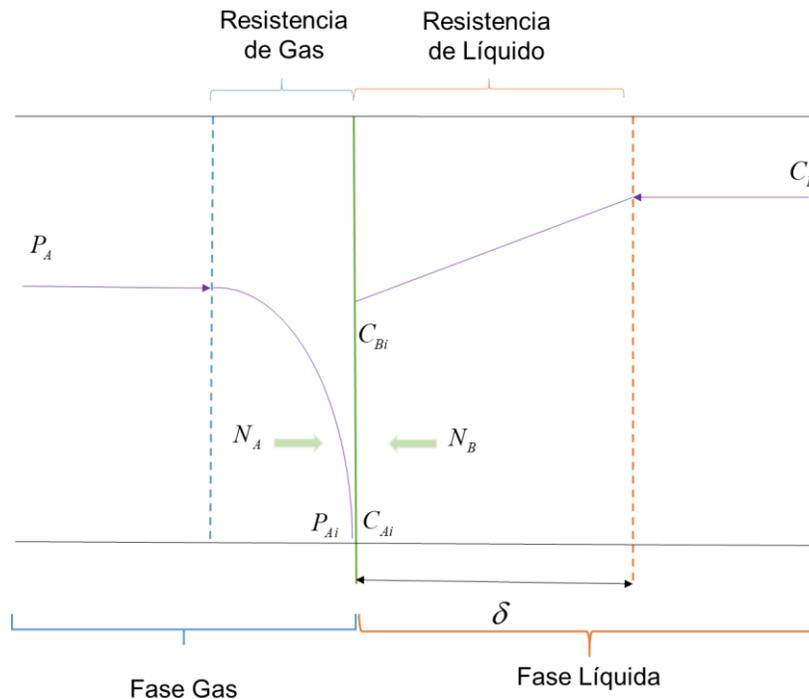


Figura 2.6 Caso B: Reacción instantánea con C_B alto.

Al incrementar la concentración de B, lo cual se expresa con la ecuación 2.25

$$k_A P_A \leq \frac{k_B}{b} C_B \quad 2.25$$

Al ser combinada la ecuación 2.25 con la ecuación 2.14, el flux del reactivo A se expresaría con la ecuación 2.26,

$$RA_Z = K_{Ag} P_A \quad 2.26$$

En el APENDICE 4-b se analiza en detalle cómo se llegó la ecuación 2.26.

2.2.2.3 CASO C: REACCIÓN RÁPIDA CON C_B BAJO.

La figura 2.7 es parecida a la figura 2.5, sin embargo en el caso A la reacción ocurre hasta una zona donde están presentes A y B y al ser instantánea el perfil de ambos reactivos termina al encontrarse. Mientras que en el caso C existirá una zona de reacción a lo largo de la película líquida, en este caso la reacción es rápida por lo cual no llega al seno de la fase líquida.

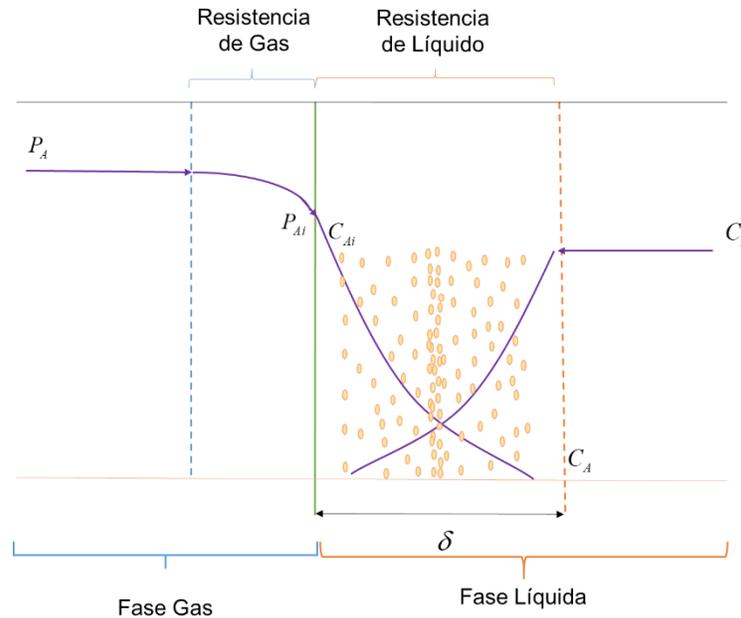


Figura 2.7 Caso C: Reacción rápida (de segundo orden) en la película líquida, con C_B bajo.

La ecuación 2.27 describe el flux que se presenta en este caso.

$$R_A a = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag} a} + \frac{H}{k_{Al} a E}} P_A \quad 2.27$$

Re sistencia gaseosa
Re sistencia líquida

Se ha conservado el término del factor de mejora E el cual indica que tan intensa será la reacción y en cuanto favorecerá la absorción por efecto de la reacción química. En el APENDICE 4-c se explica a mayor detalle la obtención de la ecuación 2.27.

2.2.2.4 CASO D: REACCIÓN RÁPIDA CON C_B ALTO, POR TANTO UNA REACCIÓN DE PSEUDO PRIMER ÓRDEN.

Para el caso especial en que C_B no disminuye apreciablemente se puede considera constante en todos los puntos y la velocidad de reacción de segundo orden se ve reducida a una expresión de velocidad de reacción de pseudo primer orden.

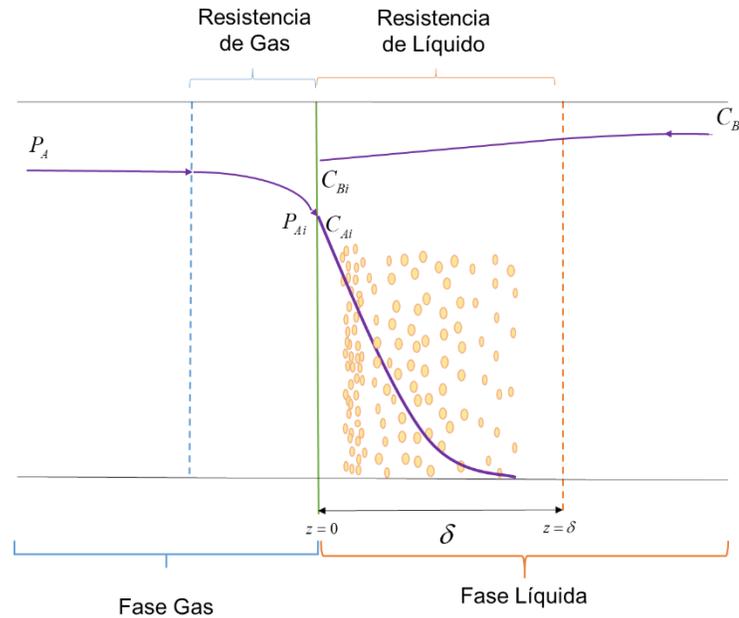


Figura 2.8 Caso D: Reacción rápida (de pseudo primer orden) en la película líquida, con C_B alto.

Así la ecuación 2.14 se ve reducida a la ecuación 2.28, la explicación matemática a detalle se encuentra en el APÉNDICE 4-d

$$R_A a = \frac{1}{\underbrace{\frac{1}{k_{Ag} a}}_{\text{Resistencia gaseosa}} + \underbrace{\frac{H}{a \sqrt{D_{Al} k C_B}}}_{\text{Resistencia líquida}}} P_A \quad 2.28$$

A continuación se presentan dos casos que son los que se llevan a cabo cuando existe una velocidad de reacción intermedia.

2.2.2.5 CASO E Y F: VELOCIDAD INTERMEDIA CON RESPECTO A LA TRANSFERENCIA DE MASA.

En los siguientes casos se considera que la velocidad de reacción es lo suficientemente lenta para que una cantidad de A se difunda por lo que puede incluso llegar al seno de líquido; la ecuación que describe los casos E y F, considera las tres resistencias es por eso que estos casos se presentan juntos



Figura 2.9 Caso E y F: Reacción con velocidad intermedia en la película líquida y en el cuerpo principal del líquido.

En estos los casos E y F se usa la ecuación 2.14-1.

$$R_A a = \frac{1}{\frac{1}{\kappa_G a} + \frac{H}{\kappa_L a E} + \frac{H}{k C_B f}} (P_{Ab}) \quad 2.14-1$$

Los últimos dos casos describen el sistema de dos películas cuando la velocidad de la reacción es extremadamente lenta.

2.2.2.6 CASO G: REACCIÓN LENTA CON RESPECTO A LA TRANSFERENCIA DE MASA.

En estos casos la reacción ocurre en el seno de la fase líquida; sin embargo la resistencia líquida aun ejerce oposición a la trasferencia de A hacia el seno del líquido.

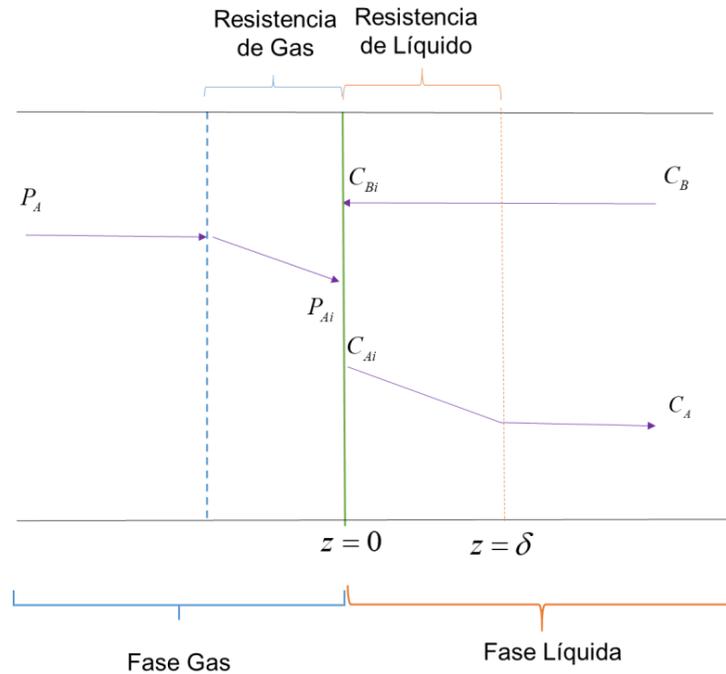


Figura 2.10 Caso G: Reacción lenta en el cuerpo principal del líquido, pero con resistencia en la película.

Por lo que la ecuación 2.14 se reduce en el caso G, a la ecuación dada por la ecuación 2.29. En el APÉNDICE 4-f se describe como se llega a la ecuación 2.29.

$$R_A a = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag} a} + \frac{H}{k_{Al} a E} + \frac{H}{k f_l}} P_A \quad 2.29$$

Resistencia gaseosa
Resistencia líquida
Resistencia de la reacción

2.2.2.7 CASO H: REACCIÓN INFINITAMENTE LENTA CON RESPECTO A LA TRANSFERENCIA DE MASA.

La resistencia a la transferencia de masa es insignificante, las composiciones de A y B son uniformes en el líquido y la velocidad está determinada únicamente por la reacción química.

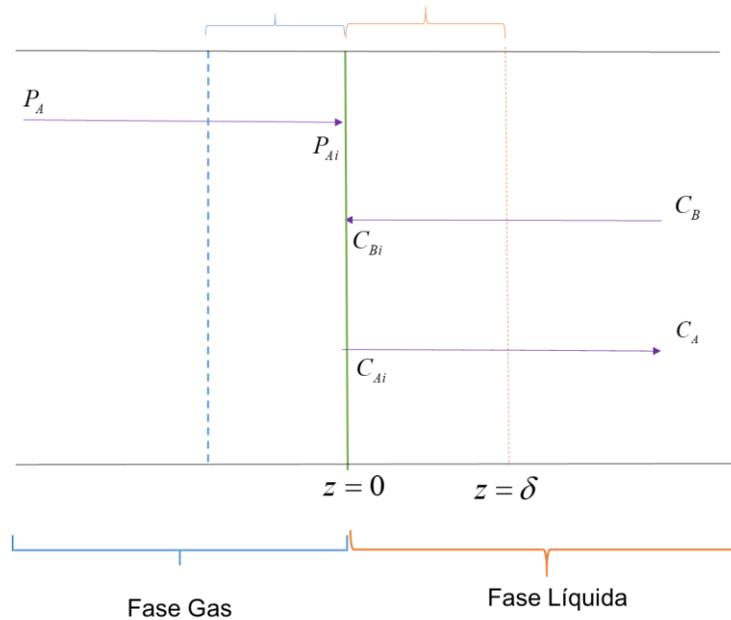


Figura 2.11 Caso H: Reacción lenta, sin resistencia a la transferencia de masa.

Una explicación más detallada sobre la deducción de la ecuación 2.30 se encuentra en el APENDICE 4-g.

$$N_A a = R_A a = \frac{k f_l}{H} P_a C_B = k f_l C_A C_B \quad 2.30$$

De los casos descritos anteriormente el que se ajusta de acuerdo a sus características con el del modelo experimental es el caso D; Reacción rápida con C_B alto, y por lo tanto una reacción de pseudo primer orden.

Por lo que para llegar a darle solución al modelo experimental trataremos los por menores de este caso, en una sección posteriores.

2.2.3 CINÉTICA DE LA REACCIÓN GAS-LIQUIDO. CASO MONOETANOLAMINA- DIÓXIDO DE CARBONO.

Para dar solución al modelo se requiere del conocimiento cabal de la cinética para el sistema de reacción MEA-H₂O/CO₂-Aire, por lo que en este apartado se abordan los por menores para la solución de este.

Respecto al sistema de reacción MEA-H₂O/CO₂-Aire, tiene un mecanismo de reacción muy complejo que fue publicada por Jamal (2), sin embargo, solo se utilizará la ecuación representativa dada por la ecuación 2.31



La cinética de la reacción anterior debe tener en cuenta que se trata de una reacción química de segundo orden ya que la velocidad depende de la da concentración de ambos reactivos y además se trata de una reacción reversible, por lo que para que se pueda seguir al CO₂ a medida que se difunde en el medio poroso, Danckwerts (1) ha propuesto el siguiente análisis

Para determinar el valor de la rapidez de reacción, se plantean dos ecuaciones la que describe la velocidad de reacción hacia delante y la de reversa:

Si se observa la ecuación química hacia delante, la rapidez de reacción de la reacción en estudio queda expresada como:

$$r_f = K_{AM} [CO_2][R_2NH] \quad 2.32$$

Donde

r_f ; representa la rapidez de reacción hacia delante

K_{AM} ; es la constante cinética de la reacción hacia delante

$[CO_2][R_2NH]$; son las concentraciones de los reactivos

Mientras que la reacción de reversa o contra reacción, queda expresada como a continuación:

$$r_r = K_C [R_2NCOO^-][R_2NH^+] = K_{AM} [CO_2][R_2NH] \quad 2.33$$

r_r ; representa la rapidez de reacción en reversa

K_C ; es la constante de equilibrio

$[R_2NCOO^-][R_2NH^+]$; son las concentraciones de los productos

En la ecuación 2.30 se ha empleado una constante de equilibrio K_C .

$$K_C = \frac{[CO_2][R_2NH]^2}{[R_2NCOO^-][R_2NH_2^+]} \quad 2.34$$

Considerando la ecuación 2.32 y 2.33, se plantea la ecuación que describirá una rapidez para la reacción irreversible, realizando el álgebra como se muestra en detalle en el APENDICE 5, se llega a la ecuación 2.35

$$r = r_f - r_r = K_{AM} [R_2NH] \{ [CO_2] - [CO_2]_e \} \quad 2.35$$

Danckwerts (1) hace mención que la $[CO_2]_e$ es del orden de 10^{-5} gmol/cm³ a lo largo del desarrollo de la reacción, por lo que razonablemente la rapidez de reacción puede escribirse como

$$r = r_f - r_r = K_{AM} [R_2NH][CO_2] \quad 2.36$$

Resulta que la ecuación 2.35 es la misma que la ecuación 2.29, lo que quiere decir que los efectos de la contra reacción son despreciables.

El expresar la rapidez de reacción con la constante K_{AM} , facilita el cálculo de la misma ya que Danckwerts proporciona valores de la constante para el sistema de reacción mostrados en la Tabla No. 1

Amina	$K_{AM} = l/gmol s$
NH ₃	440
Monoetanolamina	7600
Dietanolamina	1500
Monoisopropanolamina	6620
Diisopropanolamina	400

Tabla 1 Valores de la constante de reacción K_{AM} a 25°C para diferentes aminas en contacto con CO₂.

Se debe hacer otra consideración antes de establecer una ecuación que describa la rapidez de reacción, se asume que durante la experimentación la concentración de MEA dentro del medio poroso, se mantiene aproximadamente constante, dada esta condición puede plantearse una constante cinética que considera a K_{AM} y la concentración de la amina, como una sola constante:

$$K' = K_{AM} [R_2NH] \quad 2.34-1$$

Considerando la nueva constante, la rapidez de reacción se puede escribir como una rapidez de pseudo primer orden, está dada por la ecuación 2.35-1

$$r = K [CO_2] \quad 2.36-1$$

Esta ecuación se empleará para la solución al modelo que será presentado con mayor detalle en temas posteriores.

2.2.4 GRAFICA DE VAN KREVELENS.

Van Krevelens y Hoftijzer han propuesto un gráfico para determinar los valores del factor de mejora, se ha representado en el eje de las abscisas al módulo da Hatta dado por la ecuación 2.20-1, mientras que en el Eje de las ordenadas al factor de mejora. En la figura 2.12 se consideran tres zonas: la interfase gas-liquido, la resistencia liquida y el seno de la fase liquida. Para conocer el valor numérico de E, Danckwerts (1) propone la ecuación dada por la ecuación 2.36.

$$\frac{R_A}{\kappa_L C_A^*} = E = \frac{\left(M_H \frac{E_i - E}{E_i - 1} \right)^{1/2}}{\tanh \left(M_H \frac{E_i - E}{E_i - 1} \right)^{1/2}} \quad 2.37$$

La ecuación 2.36 nos da la dependencia del factor de mejora, con respecto al:

E_i ; Factor de mejora instantáneo y M_H^2 ; El número de Hatta.

El conocimiento de estos dos valores permitirá determinar en cuál de las tres zonas se encuentra el valor del factor de mejora que se requiere.

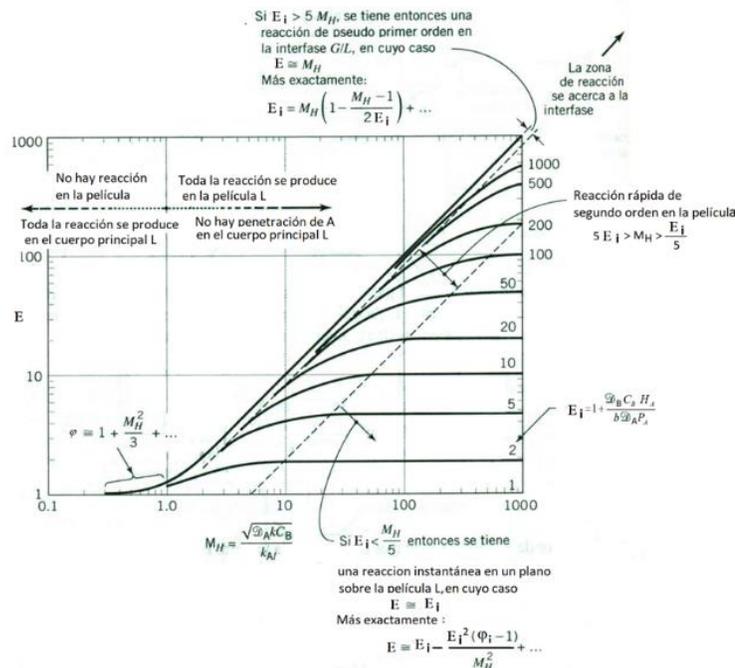


Figura 2.12 Grafica de Van Krevelens y Hoftijzer en la que se ha representado el Factor de mejora vs No. de Hatta para una reacción de pseudo primer orden.

La primera zona se manifiesta sobre la línea de 45° , donde la zona de reacción se da en la interfase, numéricamente se refiere cuando $Ei > 5M_H$ se tiene entonces una reacción de pseudo primer orden en la interfase G/L.

Esta zona es donde se encuentra el modelo, con lo cual concluimos que el factor de mejora tendrá el mismo valor numérico que el número de Hatta, sin embargo, la solución al modelo se presentará en el siguiente apartado.

La segunda zona, se observa en la figura 2.12 por debajo de la línea de 45° y corresponde a una reacción rápida de segundo orden en la película líquida, por lo que el límite para esta sería cuando $5Ei > M_H > \frac{Ei}{5}$.

La tercer zona se delimita cuando $Ei < \frac{M_H}{5}$, al tomar estos valores es porque se está llevando a cabo una reacción instantánea en un plano sobre la película líquida, en cuyo caso $E \cong Ei$, en la gráfica esa zona está dada por el triángulo rectángulo.

2.3 SOLUCIÓN AL MODELO.

En esta sección se describe la manera en que se obtiene la ecuación que describe el perfil de concentración del compuesto A, en los apartados posteriores esta ecuación permitirá obtener el factor de mejora para nuestros sistemas experimentales. El fenómeno se llevó a cabo de manera experimental de dos maneras distintas para así poder comparar ambos sistemas y determinar en cuál es que se incrementa el factor de mejora, en uno de los casos se le agrega una variante al modelo de la doble película, en la resistencia líquida existirá también un medio poroso, con la finalidad de realizar una comparación y determinar si el área que proporciona el medio poroso favorece la reacción química inhibiendo el fenómeno de difusión, o bien si su alta área de contacto ocasiona un incrementando al fenómeno de difusión más que a la reacción química, sin embargo la comparación de estos dos sistemas no puede ser de manera directa dado que las unidades del flux para cada uno son distintas la figura 2.13 muestra esquemáticamente la comparación entre ambos sistemas.

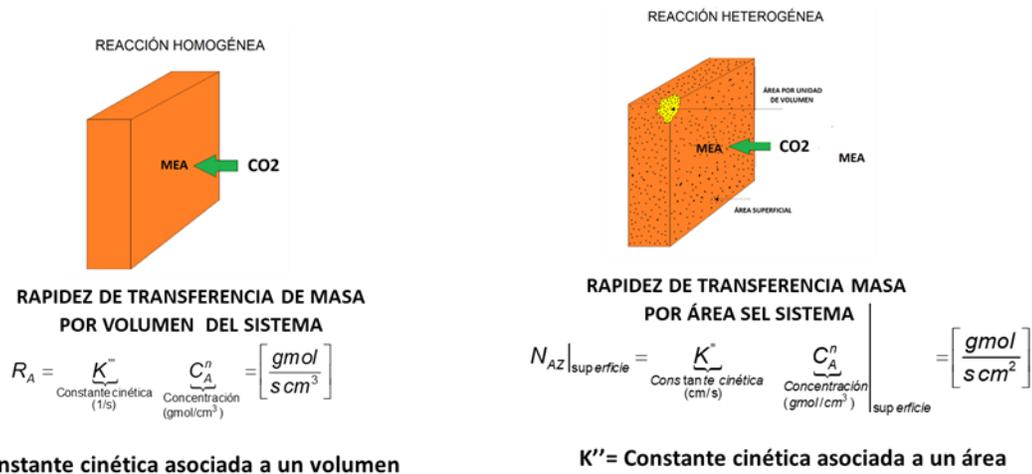


Figura 2.13 Sistemas experimentales.

Las unidades del flux para cada sistema son distintas por lo que realizar una comparación directa entre ambos sería un error, para que las unidades de los flux sean congruentes y se puedan comparar, el flux del sistema poroso debe

considerar el área por unidad de volumen: $a = \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}$

Queda expresado entonces el flux para el sistema poroso como:

$$N_{AZ} = \underbrace{K'}_{\text{Constante cinética (cm/s)}} \underbrace{a}_{\frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}} \underbrace{C_A^n}_{\text{Concentración (gmol/cm}^3)} = \left[\frac{\text{gmol}}{\text{s cm}^3} \right]$$

De esta manera ambos flux tendrán unidades congruentes y será posible realizar la comparación entre estos.

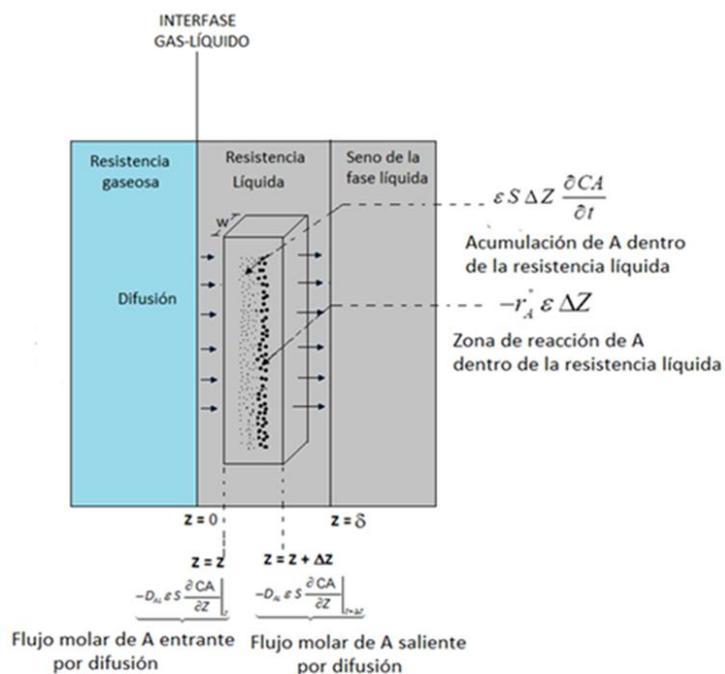


Figura 2.14 Modelo de transferencia de masa con reacción química a través de un medio poroso.

Ahora bien, para establecer el balance de masa de la especie A, el sistema reaccionante, se considera que el líquido, en este caso la especie B, está en estado estacionado, por lo que el balance de masa de A es el siguiente:

Masa de entrada-Masa de salida+Masa generada=Masa acumulada

$$\left(\underbrace{-D_{AB} \varepsilon S \frac{dC_A}{dz}}_{\text{Entrada}} \right) \Big|_z - \left(\underbrace{-D_{AB} \varepsilon S \frac{dC_A}{dz}}_{\text{Salida}} \right) \Big|_{z+\Delta z} + \left(\underbrace{r_A^+ \varepsilon S \Delta z}_{\text{Generada}} \right) = \left(\underbrace{\Delta z \varepsilon S \frac{dC_A}{dt}}_{\text{Acumulada}} \right)$$

2.38

Donde

ε ; porosidad del sistema y S ; Área de transferencia de masa

Realizando un acomodo algebraico

$$D_{AB}\varepsilon S \left. \frac{dC_A}{dz} \right|_{z+\Delta z} - D_{AB}\varepsilon S \left. \frac{dC_A}{dz} \right|_z + r_A \varepsilon S \Delta z = \varepsilon S \Delta z \frac{dC_A}{dt}$$

2.38b

Evaluando la ecuación, dividiendo entre el volumen de control $\varepsilon S \Delta z$ y tomando límite cuando $\Delta z \rightarrow 0$

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \left[\frac{D_{AB} \varepsilon S \left. \frac{\partial C_A}{\partial z} \right|_{z+\Delta z} - D_{AB} \varepsilon S \left. \frac{\partial C_A}{\partial z} \right|_z}{\varepsilon S \Delta z} \right] + \frac{r_A \varepsilon S \Delta z}{\varepsilon S \Delta z} = \frac{\varepsilon S \Delta z \frac{\partial C_A}{\partial t}}{\varepsilon S \Delta z} \quad 2.38c$$

Se llega finalmente

$$D_{AB} \frac{d^2 C_A}{dz^2} + r_A = \frac{dC_A}{dt} \quad 2.39$$

Donde la cinética es:

$$r_A = k_0 C_A$$

Para nuestros sistemas hay dos casos a considerar

Medio Poroso	Medio Gas-Líquido
$D_{AB} = D_{ef}$	$D_{AB} = D_{AB}$
D_{ef} representa la difusión efectiva	
$k_0 = K''a$	$k_0 = K'''$

Tabla 2 Variables para las expresiones de la rapidez de transferencia de masa para un sistema gas-líquido y un sistema poroso gas-líquido.

La solución a la ecuación diferencial de segundo grado se obtiene entrando al campo de Laplace, dicha solución se detalla en el APÉNDICE 6

La ecuación 2.40a y 2.40b describe el sistema cuando se encuentra es estado dinámico para el medio poroso y el medio gas-liquido respectivamente.

$$\frac{C_A}{C_{Ai}} = \frac{1}{2} \exp\left(-z \sqrt{\frac{K''a}{D_{ef}}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_{ef}t}} - \sqrt{K''at}\right) + \frac{1}{2} \exp\left(z \sqrt{\frac{K''a}{D_{ef}}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_{ef}t}} + \sqrt{K''at}\right)$$

2.40a

$$\frac{C_A}{C_{Ai}} = \frac{1}{2} \exp\left(-z \sqrt{\frac{K'''}{D_{AB}}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_{AB}t}} - \sqrt{K'''t}\right) + \frac{1}{2} \exp\left(z \sqrt{\frac{K'''}{D_{AB}}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_{AB}t}} + \sqrt{K'''t}\right)$$

2.40b

Mientras que la ecuación 2.41a y 2.41b son las expresiones cuando se ha alcanzado el estado estacionario para el medio poroso y el medio gas-liquido respectivamente.

$$\frac{C_A}{C_{Ai}} = \exp\left(-z \sqrt{\frac{K''a}{D_{ef}}}\right)$$

2.41a

$$\frac{C_A}{C_{Ai}} = \exp\left(-z \sqrt{\frac{K'''}{D_{AB}}}\right)$$

2.41b

Para un sistema en estado estacionario la ecuación 2.41 es de trascendental importancia en el estudio experimental, ya que a pesar de que se conoce la constante cinética, el valor de la difusividad efectiva en el medio poroso se desconoce, de manera que si en el modelo teórico se varia el valor de la relación $\frac{k_0}{D_{AB}}$, hasta que este y los datos experimentales sean iguales se conocerá el valor de esta relación lo que permitirá posteriormente calcular el factor de mejora.

CAPITULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

3.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO.

El equipo en el que se llevó a cabo la experimentación es un cuerpo con forma de paralelepípedo, dado que el equipo es desmontable en dos secciones una superior y una inferior, se describen cada una por separado. En la figura 3.1 se presenta el equipo durante la experimentación.

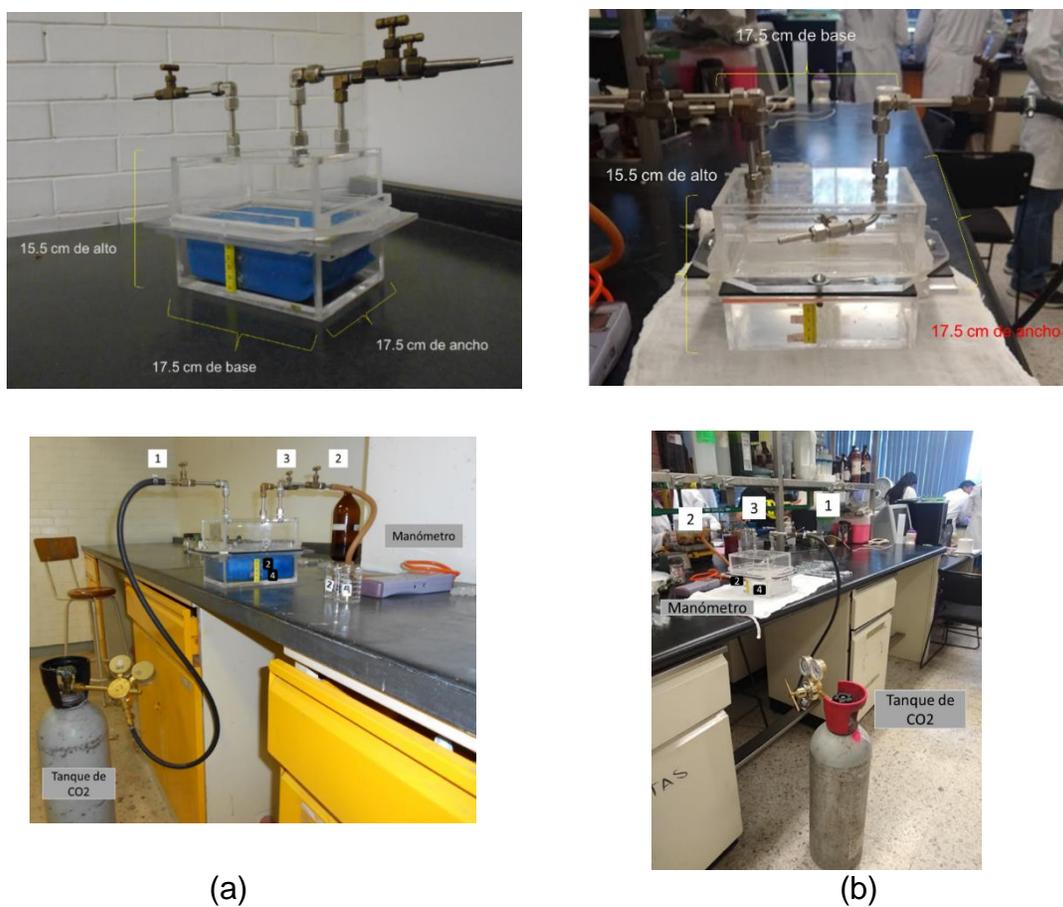


Figura 3.1 Equipo experimental.

En la Figura 3.1 (a) se observa al equipo durante la experimentación con el medio poroso, en la Figura 3.1 (b) el equipo cuando se lleva a cabo la experimentación con el medio gas-líquido.

En la figura 3.1 (a) y (b) en las imágenes superiores se presenta las dimensiones totales del área perimetral que corresponden al equipo experimental con la finalidad de hacer la descripción más comprensible, se debe tomar en cuenta que el equipo es desmontable por lo que existen espesores en las paredes del equipo que son solo para ensamblarlo y sin embargo se están considerando en la Figura 3.1, el equipo se divide en dos secciones de las que se hablara particularmente a continuación.

Una de las secciones es la parte superior que se muestra en la Figura 3.2.

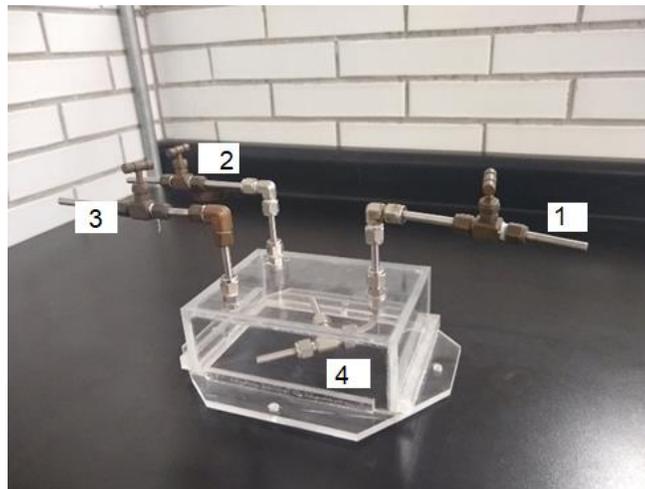


Figura 3.2 Parte superior del equipo.

La parte superior del equipo cuenta con cuatro elementos importantes que son los que están enumerados:

1. Entrada 1 se conecta un tanque de CO_2 y cuenta con una válvula para regular la entrada de gas al sistema.
2. En la entrada número 2 se conecta un manómetro para controlar la presión del sistema, la cual debe ser presión baja con el objetivo de que no se presurice el interior del equipo ocasionando la inyección de CO_2 en el medio poroso, el rango

de presiones que se utilizó durante la experimentación fue de 0 a 0.02 bar, la válvula con la que se cuenta debe de estar totalmente abierta.

3. En la entrada 3 se deja como válvula de desfogue, cuyos propósitos son al inicio del experimento permitir la eliminación del aire que puede estar contenido dentro de la caja, para ello la válvula estará completamente abierta por el primer minuto, el otro objetivo es evitar que el sistema se presurice, por lo que durante la experimentación debe de estar ligeramente abierta así permitirá el escape de pequeñas cantidades del gas.
4. En el punto numero 4 el sistema cuenta con un sistema de dispersión del CO₂, se puede apreciar con mayor detalle en la Figura 3.3

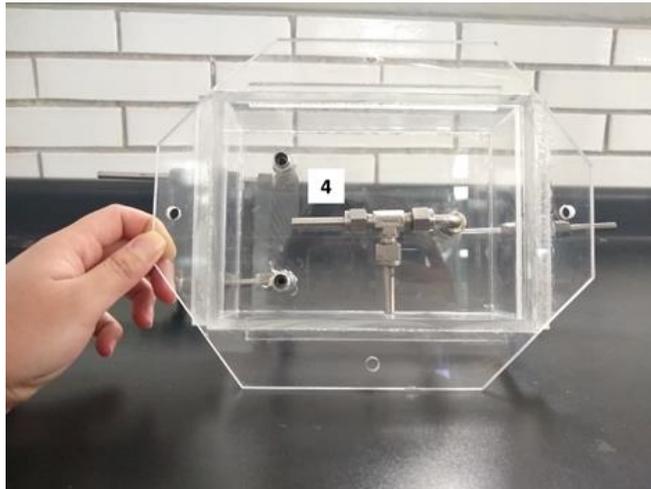


Figura 3.3 Sistema de dispersión.

La Figura 3.3 muestra el sistema de dispersión para el CO₂ cuyo propósito es asegurar que la alimentación de gas al medio poroso sea homogénea.

Las dimensiones son una parte que también se debe considerar por lo que en la Figura 3.4 se especifican las dimensiones de la sección superior del equipo.

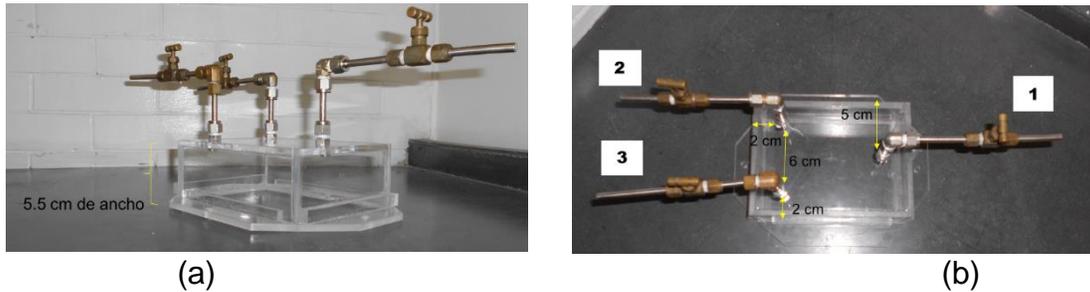


Figura 3.4 Vista frontal (a) y superior (b) de la sección de arriba del equipo.

En la figura 3.4 se presentan las dimensiones que tienen el equipo experimental y la ubicación de las entradas.

La parte inferior del equipo experimental se presenta en la Figura 3.5, esta parte es la que albergará el medio líquido o poroso. (MEA)

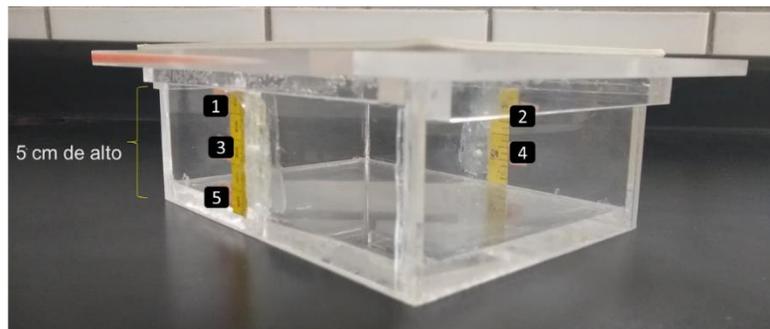


Figura 3.5 Parte inferior del equipo, vista frontal.

Durante la experimentación se extraen muestras de monoetanolamina por lo que a lo largo de las paredes del equipo existen cinco orificios que permitan la extracción de las alicuotas, estos se encuentran distribuidos a distancias iguales a lo largo de las paredes del equipo. Como se observa en la Figura 3.5 en la pared frontal se encuentran los orificios 1,3 y 5 y en la pared posterior los orificios 2 y 4, la extracción de las alicuotas se hará con jeringas por medio de estos lo cual permita seguir al componente A a lo largo de todo el medio poroso durante la experimentación.

3.2 METODOLOGÍA.

3.2.1 MATERIALES O RECURSOS.

Materiales	Reactivos
1. 2 Equipo de transferencia de masa.	1.CO ₂
2. 2 Buretas de 100 mL	2.Monoetanolamina
3. Vasos de precipitado de 50 mL	3.Fenofaleina
4. 2 Matraces aforados de 1 L	4.Ácido Clorhídrico
5. 2 Probetas de 100 mL	5.Agua destilada
6. 1 Pipeta graduada de 10 mL	
7. Jeringas de 5 mL	
8. Lentes de seguridad	
9. Cubrebocas	
10. Guantes	
11. 1 Llave española de ¼"	

Tabla 3 Lista de materiales y recursos requeridos para la experimentación.

3.2.1.1 PREPARACIÓN DE LA MONOETANOLAMINA 15%P/P.

Se colocan 176.5 ml de monoetanolamina en una matraz aforado de 1 L, con agua destilada.

3.2.1.2 PREPARACIÓN DEL ÁCIDO CLORHÍDRICO 0.1 N.

Se colocan 3 ml de ácido clorhídrico en un matraz aforado de 1 L, con agua destilada.

En el APÉNDICE 7a y 7b se muestra de manera precisa los cálculos que se realizaron para determinar el volumen de MEA y de HCl.

3.2.2 PROCEDIMIENTO.

3.2.2.1 METODOLOGÍA PARA EL EXPERIMENTO CON MEDIO POROSO.

**El equipo debe de estar fijo con la finalidad de evitar corrientes convectivas y se manifieste únicamente la difusión.*

- I. Usar el EPP, preparar 1 L de Monoetanolamina al 15 % peso y 1 L de Ácido Clorhídrico 0.1 N.
- II. Conocer el equipo experimental, determinar el ancho de este. Se enumeran los orificios del equipo del 1-5 de la interfase hacia afuera a lo alto de la sección inferior del equipo.
- III. Se extrae una muestra de un volumen igual a 0.2 ml de la solución de MEA 15% peso, con una jeringa y se coloca en un vaso de precipitado y se agrega una gota de fenolftaleína, posteriormente se titula y se registra el consumo de HCl.

El volumen de la muestra es pequeño porque se requiere que en el equipo experimental el volumen de MEA se mantenga casi constante por lo que las alícuotas que se extrae del medio poroso deben ser mínimas.

- IV. Colocar la esponja en la parte inferior del equipo y saturarla de monoetanolamina (15% peso).
- V. Se toma la primer muestra de la esponja con una jeringa, un volumen conocido (0.2 mL), de cualquier orificio (se asume que la concentración en el resto del medio poroso es la misma), la alícuota se coloca en un vaso de precipitado y se le agrega una gota de fenolftaleína para posteriormente titular con el HCl, registrar el consumo.
- VI. El consumo de Ácido Clorhídrico debe ser el mismo para las muestras que se extrajeron en el paso III y V, de ser igual el consumo continuar en el siguiente paso, pero si el volumen de HCl es diferente se debe lavar la esponja con agua ya que puede que estuviera contaminada.
- VII. En el equipo; en la toma 2 conectar el manómetro, la toma 3 abrirla por completo.

- VIII. Se regular el flujo de CO_2 antes de que se conecte al equipo, después se conecta a la otra toma 1 del equipo, se inicia el cronometro y esperamos por un minuto para que se purgue el sistema y se saturar el interior del equipo experimental.
- IX. La toma 3 del equipo se cierra casi por completo para evitar que se presurice el equipo, con el manómetro verificar que el rango de presión sea de 0 a 0.02 atm.
- X. Después de quince minutos de que inició el experimento, se toma una muestra de los cinco orificios con jeringas, y en vasos de precipitado numerados, se titula y se registra el consumo de HCl.
- XI. Se tomarán muestras cada quince minutos hasta el perfil de concentraciones se haya establecido a lo largo de toda la esponja.

3.2.2.2 METODOLOGÍA PARA EL EXPERIMENTO EN GAS-LÍQUIDO.

La secuencia de pasos para la experimentación en caso de que no exista medio poroso es la misma que el caso anterior, la diferencia es que se omite el paso III en la parte inferior del equipo no se colocara la esponja, en esta sección solo se llenara se llenara de Monoetanolamina.

CAPITULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTALES E INTERPRETACIÓN.

4.1 PRESENTACIÓN DE RESULTADOS.

El objetivo de este trabajo consiste realizar una comparación entre dos sistemas experimentales en los cuales se están absorbiendo CO_2 en MEA, el parámetro que permitirá la comparación de estos sistemas es el factor de mejora, pero debido a que en la experimentación no es posible seguir directamente al CO_2 se recurre a ecuaciones que permitirán calcular la concentración del gas a partir de la titulación de la MEA que reacciona con él.

En los siguientes capítulos se presentan los resultados para ambos sistemas experimentales tabulados, para que no exista confusión los datos para el medio poroso se presentan en las tablas de color azul y para el sistema gas-líquido se presentan en tablas de color naranja.

A continuación en las Tablas 4 para el medio poroso y Tabla 5 para el medio gas-líquido, se muestra el registro de la cantidad de Ácido Clorhídrico que se consumió en cada uno de los puntos de muestra durante la experimentación y posteriormente se describe como a partir de los datos que se presentan se calcula la concentración del CO_2 .

Consumo de Ácido Clorhídrico (en ml)					
	posición				
tiempo	1	2	3	4	5
00:00	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
00:15	3.5	4	4.5	4.9	5
00:30	3	3.5	4	4.3	4.7
00:45	2.8	3.1	3.5	4.1	4.5
01:00	2.5	3	3.4	4	4.4
01:15	2.1	2.8	3.2	3.8	4.1
01:30	2	2.6	3.1	3.7	3.8
01:45	1.8	2.5	3	3.6	3.7
02:00	1.6	2.3	2.9	3.5	3.7
02:15	1.3	2.2	2.9	3.5	3.6
02:30	1.1	2.1	2.8	3.4	3.5
02:45	1.1	2.1	2.8	3.4	3.5
03:00	1.1	2.1	2.8	3.4	3.5

Consumo de Ácido Clorhídrico (en ml)					
	posición				
tiempo	1	2	3	4	5
00:00	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
00:15	4.3	5.2	4.4	5.3	5.3
00:30	3.8	4	4.2	2.3	4
00:45	3.3	3.8	4	2.3	4
01:00	3	3.6	3.9	2.9	2.8
01:15	2.6	2.8	3.2	2.6	2.7
01:30	2.3	2.6	3	2.1	1.9
01:45	1.9	2.5	2.8	2.1	2
02:00	1.7	2.1	2.3	1.8	1.9
02:15	1	1.8	2	2.3	2.5
02:30	0.9	1.5	2	2.4	2.5
02:45	0.7	1.3	1.9	2.3	2.4
03:00	0.7	1.3	1.8	2.3	2.4

Tabla 4 y 5 Consumo de Ácido Clorhídrico.

Para este estudio como se mencionó previamente se requiere conocer la concentración del Dióxido de Carbono, la cual se puede calcular a partir de estequiometria de la reacción, pero primero es necesario obtener la concentración de Monoetanolamina, esta concentración es posible calcularla ya que se sabe que en el equilibrio se cumple con la Ecuación 4.1

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad 4.1$$

Dónde: C_1 y C_2 son concentraciones y V_1 y V_2 son volumen

La ecuación 4.1 queda expresada para el sistema experimental como:

$$[MEA]V_{MEA} = [HCl]V_{HCl} \quad 4.1-1$$

De donde se conoce:

V_{MEA} : Es el valor de la muestra extraída de Monoetanolamina, la cual es 0.2 mL.

$[HCl]$: Es la concentración del Ácido Clorhídrico y tiene un valor de 0.1 N, al ser un ácido que cuenta con un solo catión la normalidad es igual a la molaridad.

V_{HCl} : Es el volumen de Ácido Clorhídrico al titular cuyos valores son los que se presentan en las Tablas 4 y 5.

Se tiene entonces que el valor de la concentración de la Monoetanolamina se calcula al realizar un despeje en la ecuación 4.1-1:

$$[MEA] = \frac{[HCl]V_{HCl}}{V_{MEA}} \quad 4.1-2$$

Sustituyendo los valores conocidos en la ecuación 4.1-2, se obtienen los datos que se presentan en la Tabla 6 y Tabla 7 respectivamente.

Concentración de Monoetanolamina (en molaridad)					
	posición				
tiempo	1	2	3	4	5
00:00	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
00:15	1.75	2	2.25	2.45	2.5
00:30	1.5	1.75	2	2.15	2.35
00:45	1.4	1.55	1.75	2.05	2.25
01:00	1.25	1.5	1.7	2	2.2
01:15	1.05	1.4	1.6	1.9	2.05
01:30	1	1.3	1.55	1.85	1.9
01:45	0.9	1.25	1.5	1.8	1.85
02:00	0.8	1.15	1.45	1.75	1.85
02:15	0.65	1.1	1.45	1.75	1.8
02:30	0.55	1.05	1.4	1.7	1.75
02:45	0.55	1.05	1.4	1.7	1.75
03:00	0.55	1.05	1.4	1.7	1.75

Concentración de Monoetanolamina (en molaridad)					
	posición				
tiempo	1	2	3	4	5
00:00	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
00:15	2.15	2.6	2.2	2.65	2.65
00:30	1.9	2	2.1	1.15	2
00:45	1.65	1.9	2	1.15	2
01:00	1.5	1.8	1.95	1.45	1.4
01:15	1.3	1.4	1.6	1.3	1.35
01:30	1.15	1.3	1.5	1.05	0.95
01:45	0.95	1.25	1.4	1.05	1
02:00	0.85	1.05	1.15	0.9	0.95
02:15	0.5	0.9	1	1.15	1.25
02:30	0.45	0.75	1	1.2	1.25
02:45	0.35	0.65	0.95	1.15	1.2
03:00	0.35	0.65	0.9	1.15	1.2

Tabla 6 y 7 Concentración de MEA .

Como se mencionó anteriormente por estequiometria de la reacción, es posible obtener la concentración de CO_2 , haciendo uso de la ecuación 4.2

$$[\text{CO}_2] = \frac{1}{2} [\text{Monoetanolamina en la reacción}] \quad 4.2$$

Donde:

$$[\text{Monoetanolamina en la reacción}] = [\text{MEA}]_0 - [\text{MEA}]_{(t,z)} \quad 4.2a$$

Esta diferencia permite conocer el valor de la Monoetanolamina que está reaccionando.

Con la ecuación 5.2 se calcula el valor para la concentración del CO_2 , a lo largo del medio poroso durante la experimentación, estos datos se presentan en la Tabla 8 y 9.

Concentración de Dióxido de Carbono					
posición					
tiempo	1	2	3	4	5
00:00	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
00:15	0.565	0.44	0.315	0.215	0.19
00:30	0.69	0.565	0.44	0.365	0.265
00:45	0.74	0.665	0.565	0.415	0.315
01:00	0.815	0.69	0.59	0.44	0.34
01:15	0.915	0.74	0.64	0.49	0.415
01:30	0.94	0.79	0.665	0.515	0.49
01:45	0.99	0.815	0.69	0.54	0.515
02:00	1.04	0.865	0.715	0.565	0.515
02:15	1.115	0.89	0.715	0.565	0.54
02:30	1.165	0.915	0.74	0.59	0.565
02:45	1.165	0.915	0.74	0.59	0.565
03:00	1.165	0.915	0.74	0.59	0.565

Concentración de Dióxido de Carbono					
posición					
tiempo	1	2	3	4	5
00:00	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
00:15	0.365	0.14	0.34	0.115	0.115
00:30	0.49	0.44	0.39	0.865	0.44
00:45	0.615	0.49	0.44	0.865	0.44
01:00	0.69	0.54	0.465	0.715	0.74
01:15	0.79	0.74	0.64	0.79	0.765
01:30	0.865	0.79	0.69	0.915	0.965
01:45	0.965	0.815	0.74	0.915	0.94
02:00	1.015	0.915	0.865	0.99	0.965
02:15	1.19	0.99	0.94	0.865	0.815
02:30	1.215	1.065	0.94	0.84	0.815
02:45	1.265	1.115	0.965	0.865	0.84
03:00	1.265	1.115	0.99	0.865	0.84

Tabla 8 y 9 Concentración de CO2 como una función del tiempo y de la posición.

Con los datos de las Tablas 8 y 9 se realizaron las Figuras 4.1 a 4.12 en las cuales se compara el perfil de concentración del CO2 desde que inicio el experimento hasta que se alcanzó el estado estacionario al cabo de tres horas en ambos sistemas, a continuación, se realiza una breve explicación de las gráficas obtenidas con los datos experimentales.

4.1.1 ABSORCIÓN DE CO_2 HASTA ALCANZAR EL REGIMEN ESTACIONARIO.

En las Figuras 4.1 a 4.12 el eje de las ordenadas corresponde a la concentración de CO_2 que reaccionó y tiene unidades de $gmol/L$ mientras que el eje de las abscisas corresponde a la posición a lo largo del sistema el cual tiene un largo máximo de 5 cm. Los gráficos representan una comparación entre ambos sistemas experimentales, la línea azul corresponde a la trayectoria de la concentración del CO_2 en el medio poroso y la naranja corresponde al medio gas-liquido. Cada uno de los puntos intermedios que se observan en las líneas azul y naranja corresponde a la concentración del CO_2 distribuido a lo largo del sistema, en la descripción del equipo se habló de los diversos orificios que tiene el equipo para poder tomar las muestras del sistema.

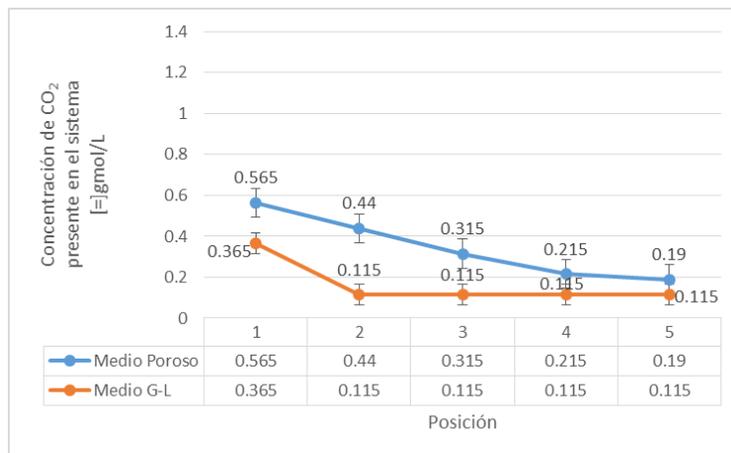


Figura 4.1 Comparación de la absorción del CO_2 en ambos sistemas, transcurridos quince minutos de que inicio la experimentación.

Como se observa en la Figura 4.1, la cantidad de CO_2 que reacciona al inicio del experimento cuando solo han transcurrido quince minutos es mayor en el sistema G-L esto se aprecia porque la gráfica del medio poroso se encuentra por arriba de la del sistema G-L.

A continuación se agruparon las Figuras 4.2 a 4.4 porque ellas presentan un comportamiento similar en ambos sistemas conforme transcurría el tiempo de la experimentación.

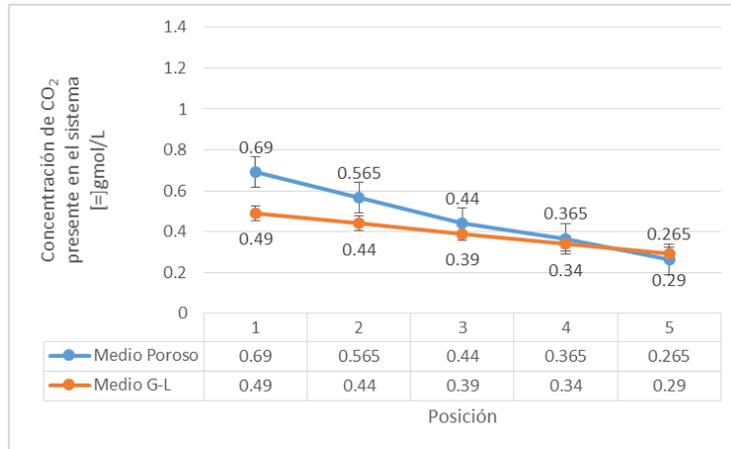


Figura 4.2 Comparación de la absorción del CO₂ en ambos sistemas, transcurridos treinta minutos de que inicio la experimentación.

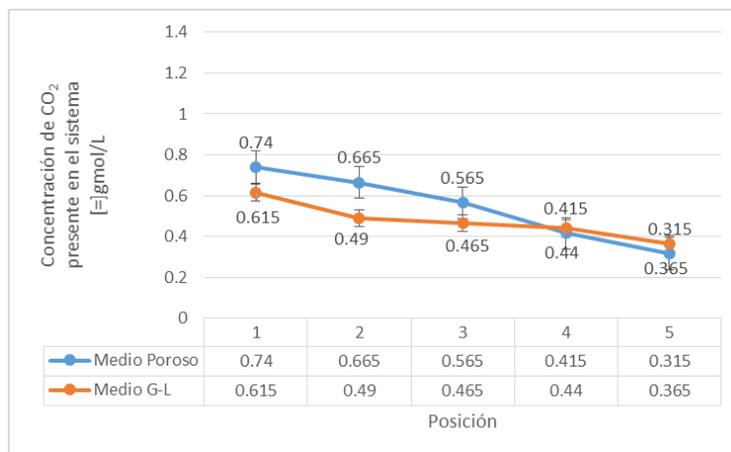


Figura 4.3 Comparación de la absorción del CO₂ en ambos sistemas, transcurridos cuarenta y cinco minutos de que inicio la experimentación.

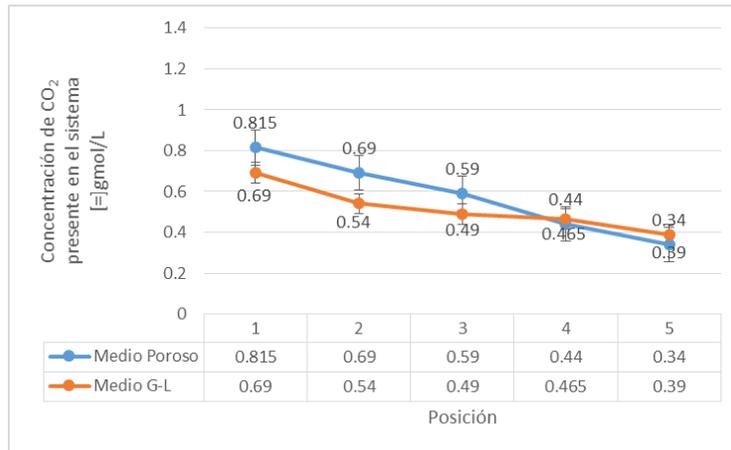


Figura 4.4 Comparación de la absorción del CO_2 en ambos sistemas, transcurrida la hora de que inicio la experimentación.

Las Figuras 4.2 a 4.4 describen el comportamiento de la concentración de CO_2 , a partir de los treinta minutos a la hora, se aprecia que ambos sistemas se encuentran reaccionando muy parecido llegando incluso a coincidir en los puntos finales del sistema, esto debido a que la reacción se está llevando en la interfase y al estar en los puntos 4 y 5 mayormente alejados de la interface, no se percibe una diferencia significativa en la reacción entre ambos sistemas, sin embargo, las gráficas empiezan a intercambiar lugar en estos puntos quedando ahora la de la del medio poroso por debajo de la del sistema G-L a partir del minuto 45, lo que indica que el área que presenta el medio poroso empieza a favorecer a la reacción.

Mientras que en la posición 1 que es la más cercana a la interfase, la concentración de CO_2 detectada es muy parecida para ambos sistemas, esto debido a que la reacción se lleva preferentemente en la interfase y la reacción no distingue entre una cara y la otra, pero el sistema G-L sigue reaccionando ligeramente más.

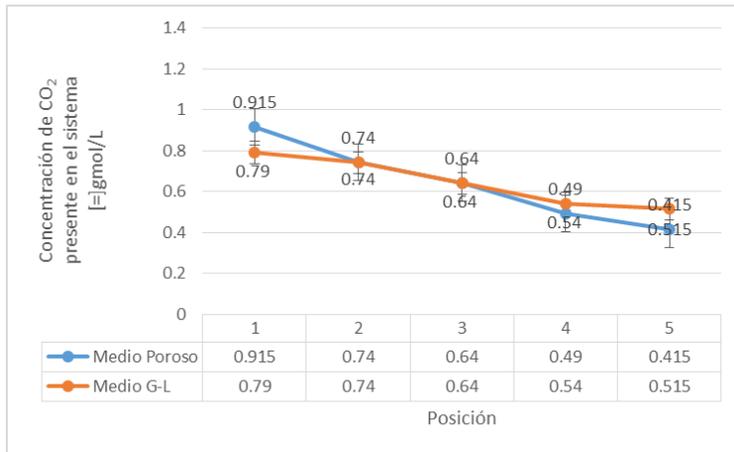


Figura 4.5 Comparación de la absorción del CO₂ en ambos sistemas, transcurrida la hora y quince minutos de que inicio la experimentación.

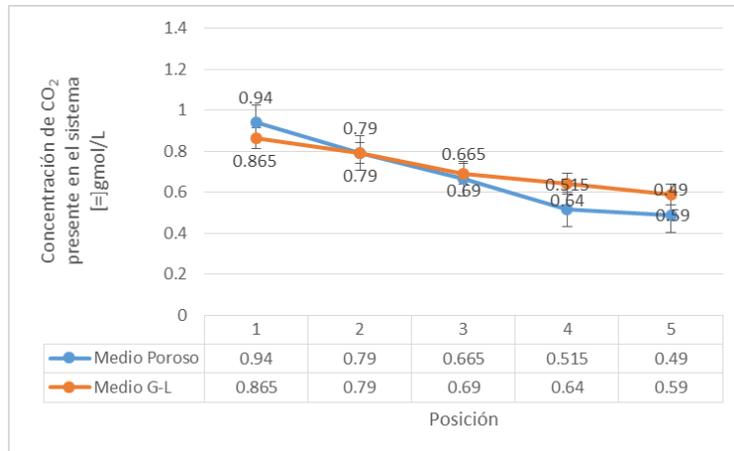


Figura 4.6 Comparación de la absorción del CO₂ en ambos sistemas, transcurrida la hora y treinta minutos de que inicio la experimentación.

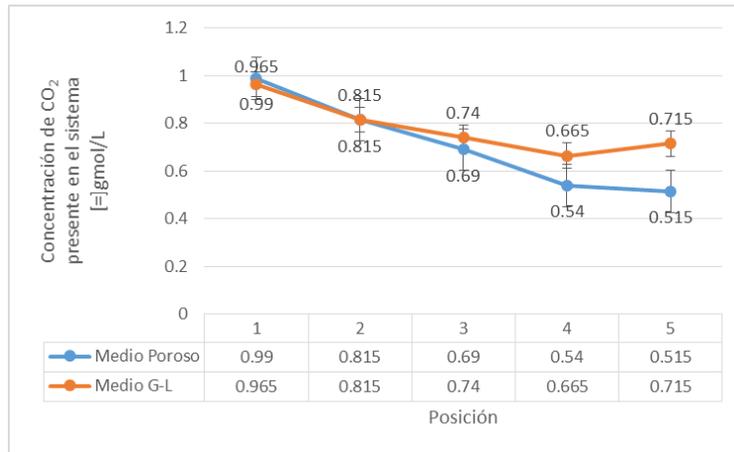


Figura 4.7 Comparación de la absorción del CO₂ en ambos sistemas, transcurrida la hora y cuarenta y cinco minutos de que inicio la experimentación.

En las Figuras 4.5 a 4.7, las cuales corresponden a la experimentación llevada a cabo en el intervalo de 1:15 h. a 1:45 h., la reacción en ambos sistemas es muy parecida y no existe gran diferencia entre ambos sistemas experimentales, lo que sigue siendo importante de considerar es que en el sistema poroso la reacción empieza a ser más notoria, debido a su tendencia a ubicarse por debajo de la trayectoria G-L.

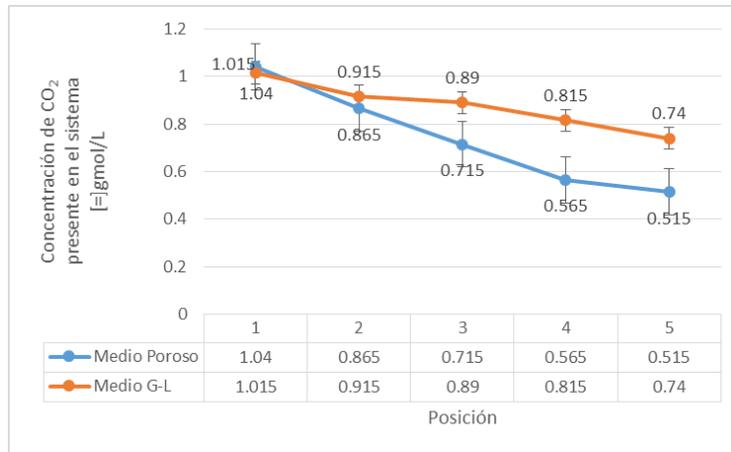


Figura 4.8 Comparación de la absorción del CO₂ en ambos sistemas, transcurridas las dos horas de que inicio la experimentación.

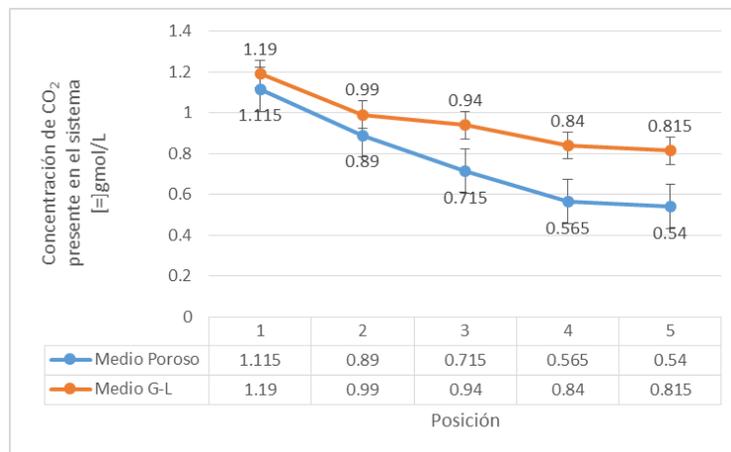


Figura 4.9 Comparación de la absorción del CO₂ en ambos sistemas, transcurridas las dos horas y quince minutos de que inicio la experimentación.

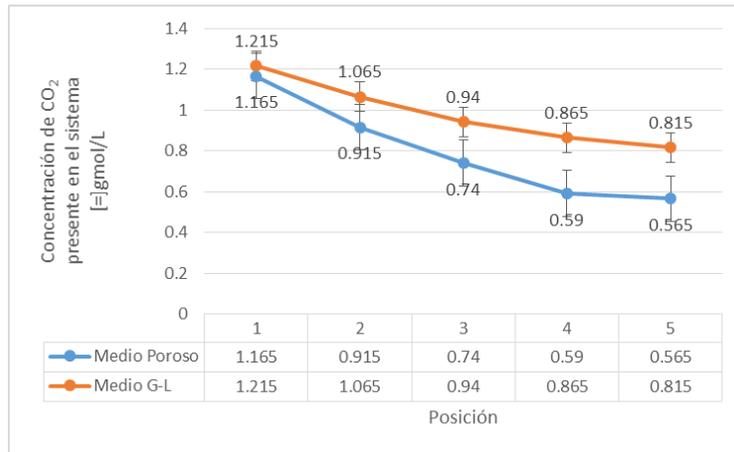


Figura 4.10 Comparación de la absorción del CO₂ en ambos sistemas, transcurridas las dos horas y treinta minutos de que inicio la experimentación.

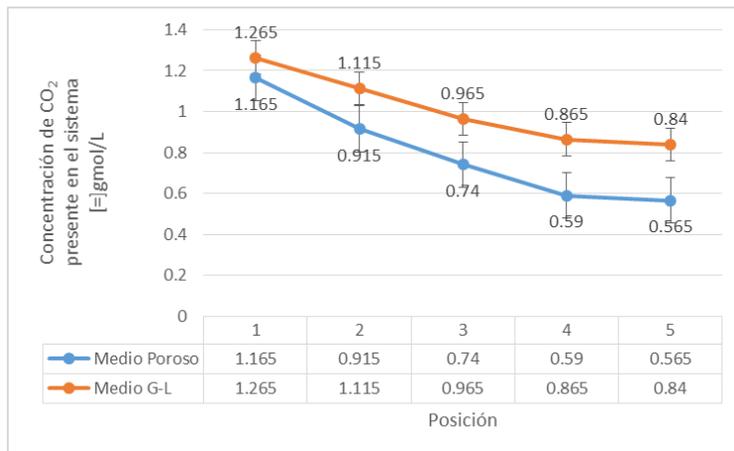


Figura 4.11 Comparación de la absorción del CO₂ en ambos sistemas, transcurridas las dos horas y cuarenta y cinco minutos de que inicio la experimentación.

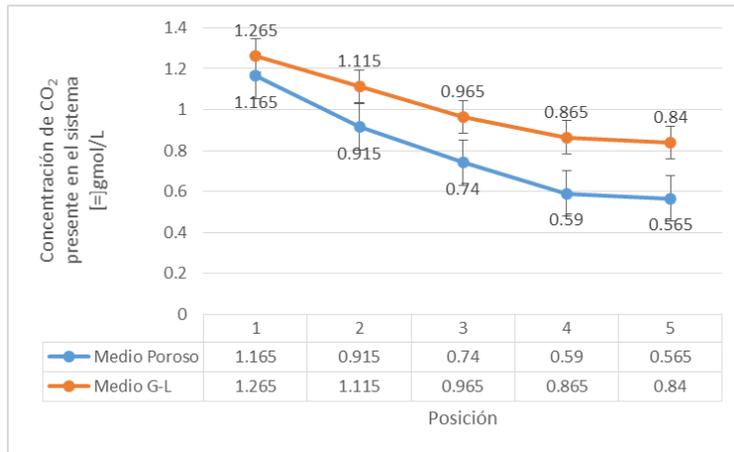


Figura 4.12 Comparación de la absorción del CO_2 en ambos sistemas, transcurridas las tres horas de que inicio la experimentación.

De las 2 h. a 3 h. de experimentación se encuentra representado por las Figuras 4.8 a 4.12, en este lapso de tiempo la experimentación de ambos sistemas alcanzó el régimen permanente, la trayectoria de CO_2 para el medio poroso se posiciona por debajo de la línea del sistema gas líquido, esto quiere decir que conforme pasa el tiempo la reacción se ve mayormente beneficiada en el sistema que contiene el medio poroso.

4.1.2 RESULTADOS EN ESTADO ESTACIONARIO.

Para calcular el factor de mejora (Ecuación 2.23) existe el inconveniente de que no se conoce el valor de la difusividad para los sistemas reactivos tanto para el medio poroso como para el G-L. Se requiere este valor para poder calcular el factor de mejora, sin embargo existe una manera de calcular el factor de mejora sin conocer el valor exacto de la difusividad, el cual consiste en calcular el valor de la relación

$\sqrt{k/D_{AB}}$ a partir de los dos modelos que fueron abordados en el tema 2.2.2.1

SOLUCIÓN AL MODELO

La metodología consiste en que iterativamente se modifica la relación que existe entre la constante cinética y la difusividad efectiva hasta que se logre que los datos de la concentración de CO_2 obtenidos experimentalmente sean iguales con los datos que se obtienen con el modelo teórico.

El primer modelo que se planteo fue el que describe el comportamiento de la concentración del gas que se absorbe en estado dinámico el cual está dado por la ecuación 2.40 no obstante hacer uso de esta ecuación no es factible dado que esta es función de tres variables; el tiempo, la constante cinética y la difusividad, las cuales se encuentran repetidas en diversas partes de la ecuación, recordando que Danckwerts reporta valores para la constante cinética que están dados a partir de la ecuación 2.34-1 se tendría solo como incógnita a la difusividad pero este valor como se dijo anteriormente se desconoce.

Resulta entonces ser más factible usar la segunda ecuación que es el modelo para el estado estacionario dado por la ecuación 2.41, y en la cual la relación $\sqrt{k/D_{AB}}$ solo aparece en una ocasión.

$$\frac{C_A}{C_{Ai}} = \exp\left(-y\sqrt{\frac{k_0}{D_{AB}}}\right) \quad 2.41$$

Pero antes de proceder a igualar las trayectorias del modelo teórico con el experimental, se debe tomar en cuenta que los modelos teóricos presentan concentraciones adimensionales de la concentración de CO_2 , por lo que primero se debe dar un tratamiento previo a los datos experimentales que se obtuvieron el cual consiste en dividir los datos los datos de la última fila de la Tabla 7 y 8, porque fue a este tiempo que el experimento alcanzó el régimen permanente, entre la concentración inicial del CO_2 .

En la Tabla 10 y 11 y en la Figura 4.13 y 4.14 se encuentra la comparación entre los datos experimentales y los teóricos para el sistema con el medio poroso y el sistema gas-líquido respectivamente.

Concentración de Dióxido de Carbono, sistema con medio poroso.		
Posición	Experimental	Teórico
0	1	1
1.17	0.8006	0.8090
2.35	0.6398	0.6354
3.52	0.5123	0.5138
4.7	0.4094	0.4097
5	0.3867	0.3923

Concentración de Dióxido de Carbono, sistema con medio G-L.		
Posición	Experimental	Teórico
0	1	1
1.17	0.8843	0.8784
2.35	0.7813	0.7743
3.52	0.6910	0.6875
4.7	0.6104	0.6006
5	0.5915	0.5833

Tabla 10 y 11 Comparación del modelo teórico con los datos obtenidos experimentalmente.

En la Tabla 10 y 11, se tiene en la primer columna el largo que corresponde al sistema experimental, en la segunda columna se encuentran los datos correspondientes a la $[CO_2]$ con respecto a la posición en régimen permanente obtenidos experimentalmente, la tercer columna son datos obtenidos variando iterativamente la relación $\sqrt{\frac{K'}{D_{ef}}}$ de la ecuación 2.41, hasta que los datos del modelo teórico se igualaron con el modelo experimental.

Los datos obtenidos con el modelo teórico casi se igualan con los datos experimentales como se puede apreciar de manera visual en las Figura 4.13 y 4.14.

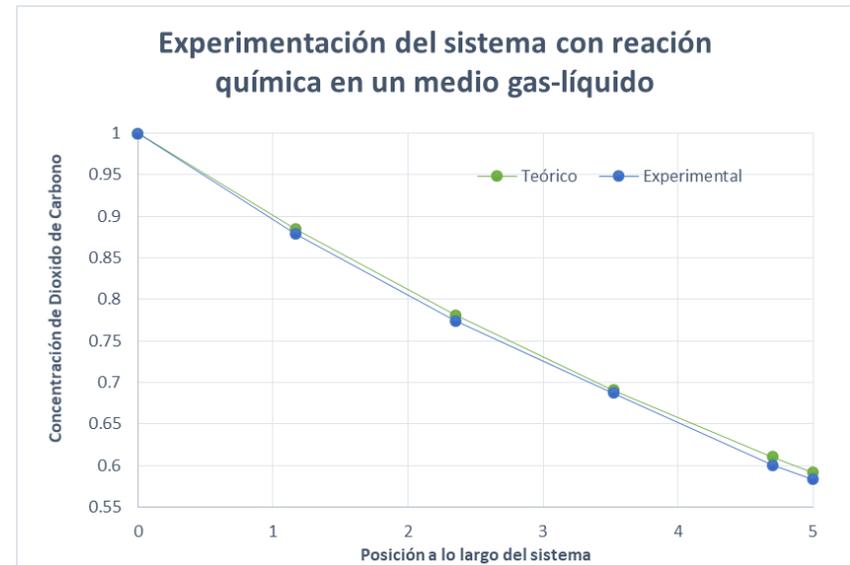
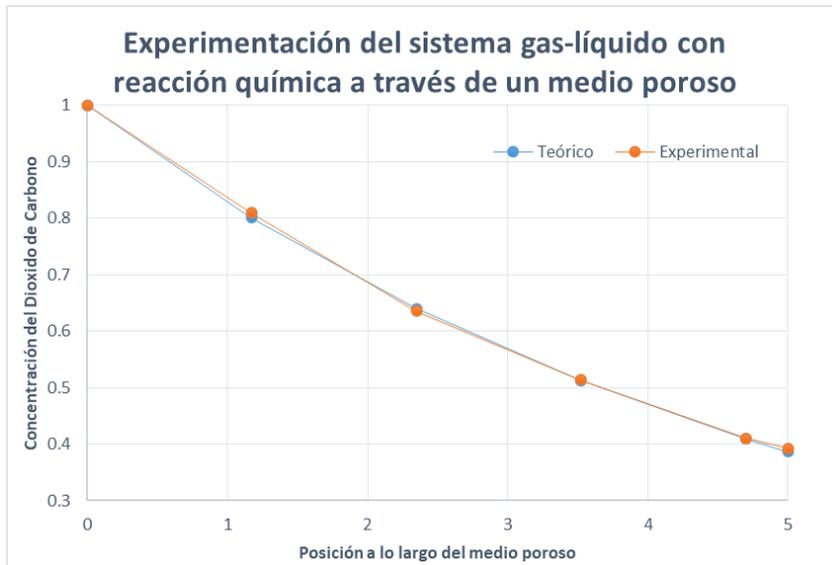


Figura 4.13 y Figura 4.14 Comparación del modelo teórico con los datos obtenidos experimentalmente.

Donde el valor que permitió que el modelo teórico se igualara con los datos experimentales para el sistema que contiene el medio poroso es:

$$\sqrt{\frac{K''a}{D_{ef}}} = 0.19$$

Y para el sistema gas-líquido el valor es:

$$\sqrt{\frac{K'}{D_{ef}}} = 0.105$$

Una vez conocido el valor de la relación $\sqrt{k/D_{AB}}$ para cada sistema experimental, basta con multiplicar por la longitud del equipo para calcular el número de Hatta para esto debemos recordar la ecuación 2.20

$$b^2 = \frac{kL^2}{D_{AB}} \quad 2.20$$

- Para los sistemas experimentales el número de Hatta debe ser calculado a lo largo del sistema y realizar un promedio de estos datos, en la Tabla 12 se presentan los valores obtenidos para el número de Hatta a lo largo de los sistemas.

Número de Hatta		
Longitud del sistema (cm)	Medio Poroso	Medio Gas-Líquido
1.17	0.2223	0.12285
2.35	0.4465	0.24675
3.52	0.6688	0.3696
4.7	0.893	0.4935
5	0.95	0.525
Promedio	0.63612	0.35154

Tabla 12 Valores del Número de Hatta para los sistemas experimentales.

Una vez conocido el valor del número de Hatta es posible calcular el factor de mejora usando la ecuación 2.23

$$E = \left(\frac{b}{\tanh b} \right) \quad 2.23$$

- Para los sistemas experimentales el factor de mejora se presenta en la Tabla 13 y su cálculo se realizó con los valores promedio del número de Hatta.

Factor de Mejora	
Medio Poroso	Medio Gas-Líquido
1.13137898	1.04085802

Tabla 13 Valores del Factor de Mejora para cada sistema experimenta.

Como se mencionó al inicio de este capítulo el objetivo de este trabajo es realizar una comparación entre ambos sistemas experimentales con el fin de determinar cuál es el que favorece que se lleve de mejor manera la reacción y de manera numérica el factor de mejora permite darse una idea, a continuación, en la Figura 4.15 se aprecia de manera esquemática el comportamiento del perfil de concentraciones adimensionales para cada sistema.

La Figura 4.15 nos permite ver como la cantidad de CO_2 absorbido en el sistema poroso es mejor en comparación con el del sistema gas-líquido, el tener los resultados con valor numéricos, así como graficas que nos permiten conocer el comportamiento de este nos permitirá dar conclusiones más claras y congruentes. Es por eso por lo que a continuación en la Tabla 14 se hace un resumen de las variables que han sido calculadas a fin de tener los datos agrupados en un solo sitio

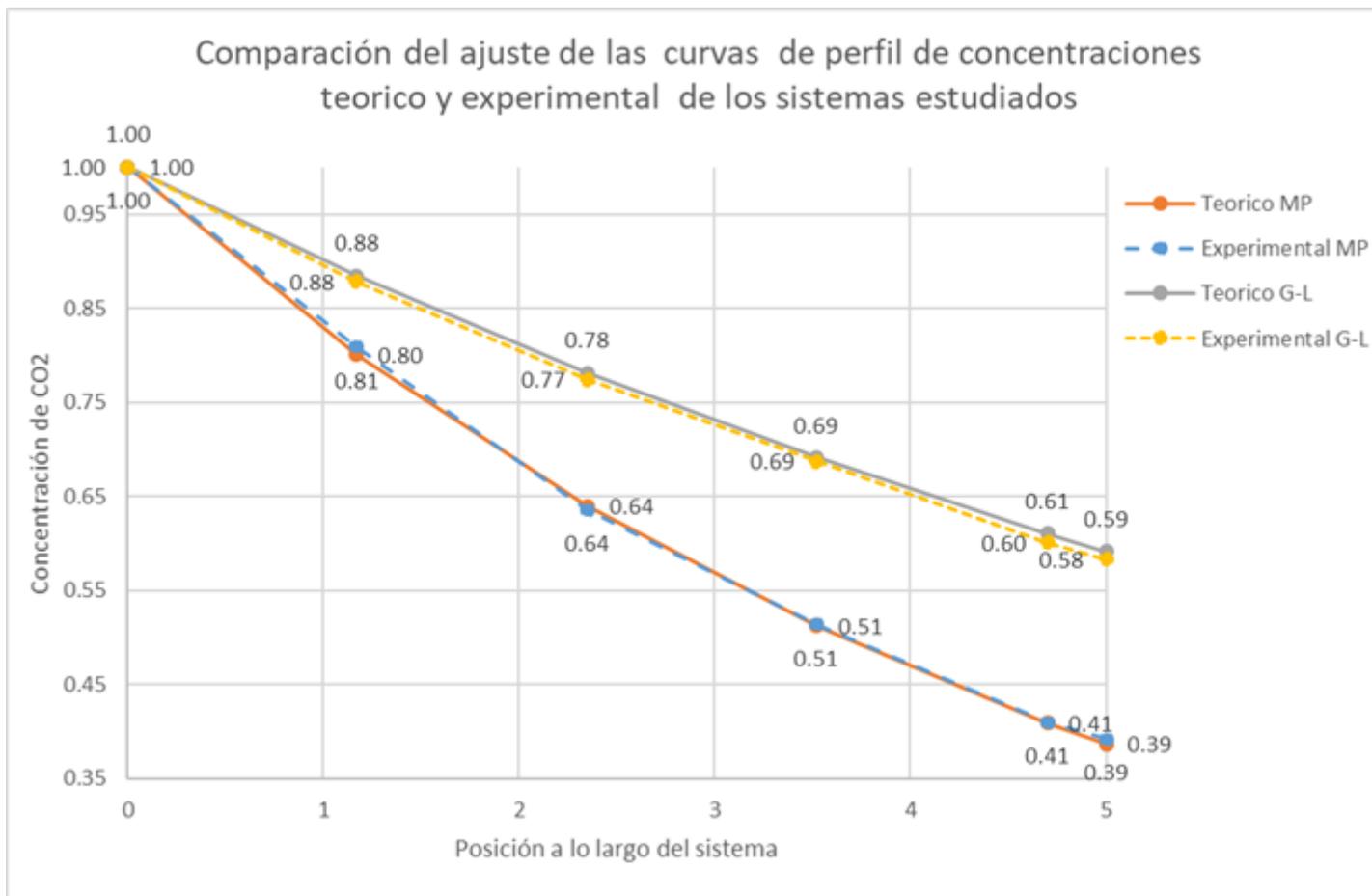


Figura 4.15 Comparación del ajuste de las curvas de perfil de concentraciones teórico y experimental de los sistemas estudiado

Medio poroso	Medio gas-líquido
$\sqrt{\frac{K''a}{D_{ef}}} = 0.19$	$\sqrt{\frac{K'}{D_{ef}}} = 0.105$
$b = 0.63612$	$b = 0.35154$
$E = 1.13$	$E = 1.04$

Tabla 14 Resumen de los resultados obtenidos

Observando el resumen de datos de la Tabla 14 notamos que el sistema que presenta el factor de mejora mayor es el que contiene el medio poroso, la variable que obviamente se considera influye en el resultado es la presencia de los poros ya que estos incrementan el área de contacto que tiene el CO_2 con la MEA lo que favorece ligeramente la reacción.

Posteriormente se debe conocer la zona en la que se lleva a cabo la reacción para saber con certeza si la presencia de los poros en realidad influye con el resultado del factor de mejora. Utilizando la gráfica de Van Krevelens y Hoftijzer (Figura 4.16) se ubicó que la zona en la que ocurrió la reacción fue en las cercanías de la interfase para ambos sistemas experimentales, es por ello que para ambos sistemas las curvas experimentales reportadas del CO_2 son similares (Figura 4.1- 4.12) y al inicio del experimento el sistema que presenta una mayor absorción es el que tiene el contacto directo del CO_2 y la MEA, pero conforme el tiempo pasa y el CO_2 comienza a difundirse es en el medio poroso donde se presenta una absorción mayor del gas que se ve reflejada hasta que los sistemas alcanzan el estado estacionario.

El factor de mejora para ambos sistemas se aproxima a la unidad lo que indica que la reacción no tiene gran peso por lo que es indistinto escoger entre uno u otro sistema al momento de llevar a cabo la absorción de CO_2 en MEA.

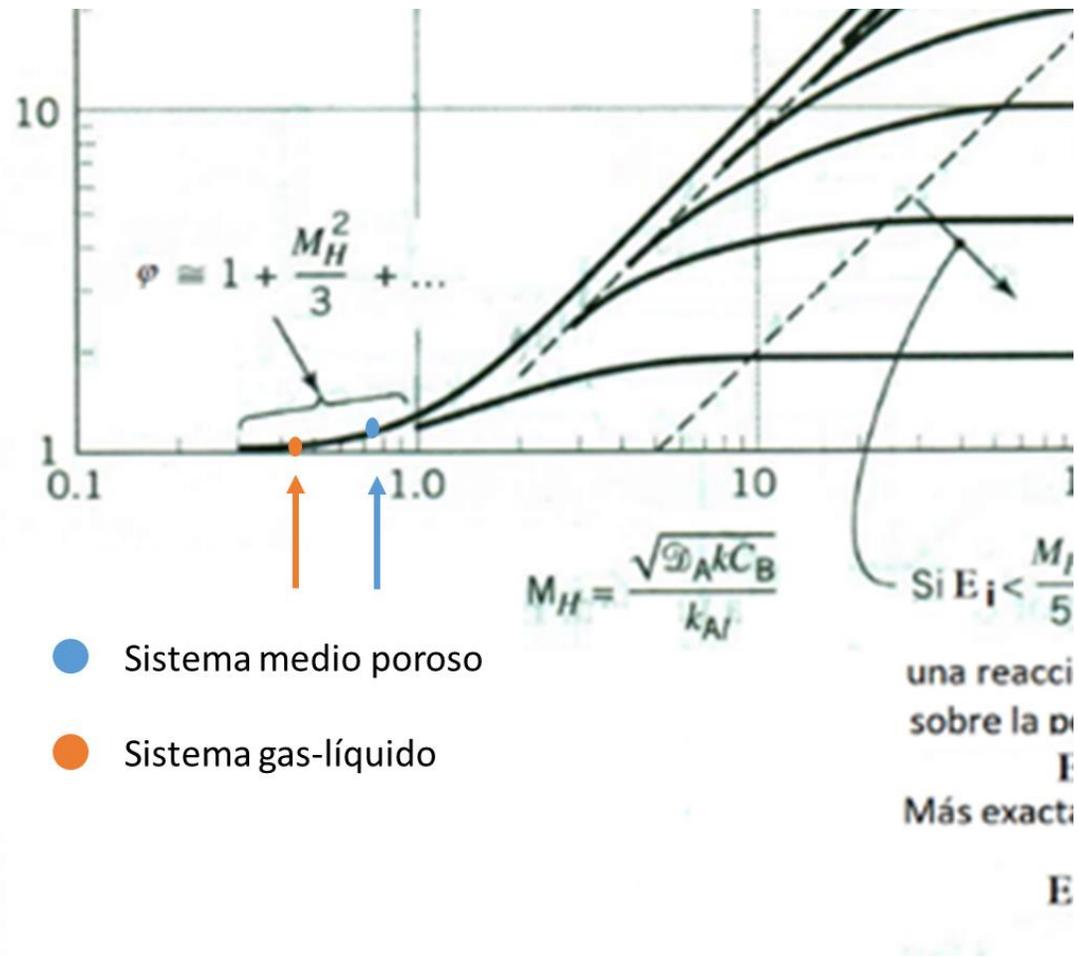


Figura 4.16 Zona en la que se lleva a cabo la reacción para ambos sistemas experimentales.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES.

El objetivo de este trabajo fue determinar cuál de los dos sistemas experimentales estudiados favoreció más la absorción química del CO_2 en MEA, en el primer sistema el CO_2 es absorbido a través de medio poroso saturado con MEA y en el otro sistema el CO_2 entra en contacto directo con la MEA, conforme se realizaron las pruebas experimentales se tuvo un mejor manejo de ambos equipos y un conocimiento adecuado de la toma de muestras y el comportamiento del CO_2 durante la reacción, se determinó que el parámetro que nos permitiría conocer cuál de los dos sistemas ofrecía mejores condiciones de absorción de CO_2 es el factor de mejora (ecuación 2.23).

Los resultados obtenidos mostraron que el factor de mejora del sistema poroso fue de 1.13 y para el sistema que pone en contacto directo el gas y el líquido es de 1.04, los valores para el factor de mejora para ambos sistemas se aproximan a la unidad lo que indica que la reacción no tiene gran peso, el fenómeno está siendo controlado por la difusión por ello se inhibe la reacción química, para conseguir que el factor de mejora incremente se requeriría que se agreguen corrientes convectivas como en el caso de una torre de absorción.

Si bien es cierto que el factor de mejora para el sistema poroso es mayor la diferencia que existe entre el factor de mejora de ambos sistemas es nula ya que la reacción se lleva a cabo en la interfase, por lo que usar cualquiera de los dos equipos es indistinto ya que no existe un beneficio sustancial por la presencia del medio poroso.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Danckwerts, P.V., Sharma, M.M., THE ABSORPTION OF CARBON DIOXIDE INTO SOLUTIONS OF ALKALIS AND AMINES (WITH SOME NOTES ON HYDROGEN SULPHIDE AND CARBONYL SULPHIDE), The Chemical Engineer, October, 1966.
2. Aquil Jamal, Axel Meisen, C. Jim Lim. Kinetics of carbon dioxide absorption and desorption in aqueous alkanolamine solutions using a novel hemispherical contactor – I. Experimental apparatus and mathematical modeling. Chemical Engineering Science 61 (2006) 6571-6589.
3. Brian, P.L., Hurley, J.F., Hasseltine, E.H., PENETRATION THEORY FOR GAS ABSORPTION ACCOMPANIED BY A SECOND ORDER CHEMICAL REACTION, American Institute of Chemical Engineers Journal, 1961.
4. Sharma, M.M., KINETICS OF GAS ABSORPTION, Ph.D. Thesis, 1964, University of Cambridge.
5. Jamal, A, ABSORPTION AND DESORPTION OF CO₂ AND CO IN ALKANOLAMINE SYSTEMS, Ph.D. Thesis, 2002, The University of British Columbia
Mannford Doble, M., GAS ABSORPTION IN PACKED COLUMNS, Ph.D. Thesis, 1996, University of Cambridge.
6. J.R. Welty, FUNDAMENTALS OF MOMENTUM, HEAT AND MASS TRANSFER, 5th Edition, 2000, Oregon state university.
7. Octave Levenspiel, INGENIERÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS, 3^a ed, México, Limusa Wiley, 2004.
8. Higbie, R., 1935, Trans. AIChE, 31, 365.

9. Prinsent, B. R. W., Pearson, L., and Roughton, F. J. W. "THE KINETICS OF COMBINATION OF CO₂ WITH OH", Trans. Faraday Soc., 1956, 52, 1512.

10. Danckwerts, P.V., 1979, "THE REACTION OF CO₂ WITH ETHANOLAMINES", Chem. Eng. Sci., 34, 433.

APÉNDICE 1

TEORÍA DE LA DOBLE PELÍCULA

Para cuantificar el flux en dirección z del lado de fase gas a la interfase, se utilizará la ecuación 2.1.

$$N_{A_{zG-i}} = \kappa_G (P_{Ab} - P_{Ai}) \quad 2.1$$

Donde κ_G es el coeficiente de transferencia de masa individual de la fase gaseosa.

Para cuantificar el flux en la dirección z del lado de la interfase a la película líquida, utilizaremos la ecuación 2.2.

$$N_{A_{zL-i}} = \kappa_L (C_{Ai} - C_{Ab}) \quad 2.2$$

Donde κ_L es el coeficiente de transferencia de masa individual de la fase líquida.

Ley de Henry nos permiten conocer las concentraciones en el equilibrio, con la siguiente ecuación.

$$P_A^* = H_e C_A^* \quad 2.3$$

Se considera que los fluxes de ambas fases están en equilibrio y se pueden igualar.

$$N_{A_z} = \kappa_G (P_{Ab} - P_{Ai}) = \kappa_L (C_{Ai} - C_{Ab}) \quad 2.4$$

Al estar en equilibrio los fluxes, se utiliza la Ley de Henry para conocer las concentraciones de interfase, se sustituye la ecuación 2.3 en la ecuación 2.4, en el lado del gas.

$$N_{A_z} = \kappa_G (P_{Ab} - HC_{Ai}) = \kappa_L (C_{Ai} - C_{Ab}) \quad 2.4-1a$$

Agrupando términos semejantes, para poder factorizar y despejar C_{Ai}

$$\kappa_G P_{Ab} - \kappa_G HC_{Ai} = \kappa_L C_{Ai} - \kappa_L C_{Ab}$$

$$\kappa_G P_{Ab} + \kappa_L C_{Ab} = \kappa_L C_{Ai} + \kappa_G HC_{Ai}$$

$$\kappa_G P_{Ab} + \kappa_L C_{Ab} = C_{Ai} (\kappa_L + H\kappa_G)$$

$$C_{Ai} = \frac{\kappa_G P_{Ab} + \kappa_L C_{Ab}}{\kappa_L + H\kappa_G} \quad 2.4-1$$

Sustituyendo 2.4-1 en 2.2

$$N_{Az} = \kappa_L \left[\frac{\kappa_G P_{Ab} + \kappa_L C_{Ab}}{\kappa_L + H \kappa_G} - C_{Ab} \right]$$

$$N_{Az} = \kappa_L \left[\frac{\kappa_G P_{Ab} + \kappa_L C_{Ab} - H \kappa_G C_{Ab} - \kappa_L C_{Ab}}{\kappa_L + H \kappa_G} \right]$$

$$N_{Az} = \kappa_L \left[\frac{\kappa_G P_{Ab} + \cancel{\kappa_L C_{Ab}} - H \kappa_G C_{Ab} - \cancel{\kappa_L C_{Ab}}}{\kappa_L + H \kappa_G} \right]$$

$$N_{Az} = \kappa_L \left[\frac{\kappa_G (P_{Ab} - H C_{Ab})}{H \kappa_G} + \frac{\kappa_G (P_{Ab} - H C_{Ab})}{\kappa_L} \right]$$

$$N_{Az} = \kappa_L \left[\frac{\cancel{\kappa_G} (P_{Ab} - H C_{Ab})}{H \cancel{\kappa_G}} + \frac{\kappa_G (P_{Ab} - H C_{Ab})}{\kappa_L} \right]$$

$$N_{Az} = \frac{\kappa_L (P_{Ab} - H C_{Ab})}{H} + \kappa_G (P_{Ab} - H C_{Ab})$$

$$N_{Az} = \frac{\kappa_L (P_{Ab} - H C_{Ab}) + H \kappa_G (P_{Ab} - H C_{Ab})}{H}$$

$$N_{Az} = \frac{(\kappa_L + H \kappa_G)(P_{Ab} - H C_{Ab})}{H}$$

$$N_{Az} = \frac{\kappa_L}{H} + \kappa_G (P_{Ab} - H C_{Ab})$$

$$N_{Az} = \frac{1}{\frac{1}{\kappa_G} + \frac{\kappa_L}{H}} (P_{Ab} - H C_{Ab})$$

$$N_{Az} = \frac{1}{\frac{1}{\kappa_G} + \frac{\kappa_L}{H}} (P_{Ab} - P_A^*)$$

2.5

Al estar en equilibrio el flux del lado del gas es igual al flux de lado de líquido, por lo que se sustituye la ecuación 2.3 en la ecuación 2.4, en el lado del líquido.

$$N_{Az} = \kappa_G (P_{Ab} - P_{Ai}) = \kappa_L \left(\frac{P_{Ai}}{H} - C_{Ab} \right) \quad 2.4-1b$$

Despejando P_{Ai}

$$\kappa_G P_{Ab} - \kappa_G P_{Ai} = \kappa_L \frac{P_{Ai}}{H} - \kappa_L C_{Ab}$$

$$\kappa_L \frac{P_{Ai}}{H} + \kappa_G P_{Ai} = \kappa_G P_{Ab} + \kappa_L C_{Ab}$$

$$P_{Ai} \left(\frac{\kappa_L}{H} + \kappa_G \right) = \kappa_G P_{Ab} + \kappa_L C_{Ab}$$

$$P_{Ai} = \frac{\kappa_G P_{Ab} + \kappa_L C_{Ab}}{\frac{\kappa_L}{H} + \kappa_G}$$

2.4-2

Sustituyendo 2.4-2 en 2.1

$$N_{Az} = \kappa_G \left[P_{Ab} - \frac{\kappa_G P_{Ab} + \kappa_L C_{Ab}}{\frac{\kappa_L}{H} + \kappa_G} \right]$$

$$N_{Az} = \kappa_G \left[\frac{P_{Ab} \frac{\kappa_L}{H} + P_{Ab} \kappa_G - \kappa_G P_{Ab} - \kappa_L C_{Ab}}{\frac{\kappa_L}{H} + \kappa_G} \right]$$

$$N_{Az} = \kappa_G \left[\frac{P_{Ab} \frac{\kappa_L}{H} + \cancel{P_{Ab} \kappa_G} - \cancel{\kappa_G P_{Ab}} - \kappa_L C_{Ab}}{\frac{\kappa_L}{H} + \kappa_G} \right]$$

$$N_{Az} = \kappa_G \left[\frac{\kappa_L \left(\frac{P_{Ab}}{H} - C_{Ab} \right)}{\frac{\kappa_L}{H} + \kappa_G} \right]$$

$$N_{A_z} = \kappa_G \left[\frac{\cancel{\kappa_L} \left(\frac{P_{Ab} - C_{Ab}}{H} \right)}{\cancel{\kappa_L}} + \frac{\kappa_L \left(\frac{P_{Ab} - C_{Ab}}{H} \right)}{\kappa_G} \right]$$

$$N_{A_z} = \left[\frac{\kappa_G \left(\frac{P_{Ab} - C_{Ab}}{H} \right)}{\frac{1}{H}} + \frac{\cancel{\kappa_G} \kappa_L \left(\frac{P_{Ab} - C_{Ab}}{H} \right)}{\cancel{\kappa_G}} \right]$$

$$N_{A_z} = \left[\frac{\left(\frac{P_{Ab} - C_{Ab}}{H} \right)}{\frac{1}{H\kappa_G}} + \frac{\left(\frac{P_{Ab} - C_{Ab}}{H} \right)}{\frac{1}{\kappa_L}} \right]$$

$$N_{A_z} = \frac{1}{\frac{1}{H\kappa_G} + \frac{1}{\kappa_L}} \left(\frac{P_{Ab} - C_{Ab}}{H} \right)$$

$$N_{A_z} = \frac{1}{\frac{1}{H\kappa_G} + \frac{1}{\kappa_L}} (C_A^* - C_{Ab}) \quad 2.6$$

Es deseable expresar el flux en términos de un solo coeficiente de transferencia de masa que considera las resistencias del lado del gas y del líquido, así como una sola concentración en una de las fases. A este tipo de coeficiente se le denomina coeficiente de transferencia de masa global, para diferenciarlos de los coeficientes individuales se escribe en mayúsculas.

Si se quiere expresar la ecuación 2.5 en términos de una fuerza motriz de presiones parciales se puede escribir como.

$$N_{A_z} = K_G (P_{Ab} - P_A^*) \quad 2.7$$

Donde K_G es el coeficiente global de lado de gas, queda definido como:

$$K_G = \frac{1}{\frac{1}{\kappa_G} + \frac{\kappa_L}{H}} \quad 2.7-1$$

Hay que considerar que si la constante de Henry es pequeña entonces el coeficiente de transferencia de masa global K_G , es aproximadamente igual al coeficiente de transferencia de masa individual de la fase gaseosa κ_G .

$$K_G \approx \kappa_G$$

Para expresar la ecuación 2.6 en términos de concentraciones, se escribe entonces de la siguiente manera:

$$N_{A_z} = K_L (C_A^* - C_{Ab}) \quad 2.8$$

Donde K_L es el coeficiente global de lado de líquido.

$$K_L = \frac{1}{\frac{1}{H\kappa_G} + \frac{1}{\kappa_L}} \quad 2.8-1$$

Si la constante de Henry es grande, el coeficiente de transferencia de masa global K_L , es aproximadamente igual al coeficiente de transferencia de masa individual de la fase líquida κ_L .

$$K_L \approx \kappa_L$$

La constante de Henry es la que determina el fenómeno de la absorción física.

APÉNDICE 2

Para el sistema de la doble película con reacción química, se realiza un balance de materia a través de la interfase en términos de los coeficientes de transferencia de masa y se llega a la ecuación 2.13.

$$R_A a = \kappa_G a (P_{Ab} - HC_{Ai}) = E \kappa_L a (C_{Ai} - C_{Ab}) \quad 2.13$$

Donde:

$R_A a$, es la rapidez de transferencia de masa en presencia de una reacción química.

$a = \frac{l^2}{l^3}$, es un área específica de transferencia de masa.

E , se le llama Factor de Mejora.

$\kappa_G a$ y $\kappa_L a$, es el coeficiente volumétrico.

De la ecuación 2.13 se despeja C_{Ai}

$$C_{Ai} = \frac{\kappa_G a P_{Ab} + E \kappa_L a C_{Ab}}{E \kappa_L a + \kappa_G a H} \quad 2.13-1$$

Se sustituye la ecuación 2.13-1 en la ecuación 2.13

$$R_A a = E \kappa_L a \left(\frac{\kappa_G a P_{Ab} + E \kappa_L a C_{Ab}}{E \kappa_L a + \kappa_G a H} - C_{Ab} \right) \quad 2.13-2$$

$$R_A a = E \kappa_L a \left(\frac{\kappa_G a P_{Ab} + E \kappa_L a C_{Ab}}{E \kappa_L a + \kappa_G a H} - C_{Ab} \right)$$

$$R_A a = E \kappa_L a \left(\frac{\kappa_G a P_{Ab} + E \kappa_L a C_{Ab} - C_{Ab} (E \kappa_L a + \kappa_G a H)}{E \kappa_L a + \kappa_G a H} \right)$$

$$R_A a = E \kappa_L a \left(\frac{\kappa_G a P_{Ab} + \cancel{E \kappa_L a C_{Ab}} - C_{Ab} (\cancel{E \kappa_L a} + \kappa_G a H)}{E \kappa_L a + \kappa_G a H} \right)$$

$$R_A a = E \kappa_L a \left(\frac{\kappa_G (a P_{Ab} - C_{Ab} H)}{E \kappa_L a + \kappa_G a H} \right)$$

$$R_A a = \frac{E \kappa_L a \kappa_G a (P_{Ab} - C_{Ab} H)}{E \kappa_L a + \kappa_G a H}$$

$$R_A a = \frac{(P_{Ab} - C_{Ab} H)}{\frac{E \kappa_L a}{E \kappa_L a \kappa_G a} + \frac{\kappa_G a H}{E \kappa_L a \kappa_G a}}$$

$$R_A a = \frac{(P_{Ab} - C_{Ab} H)}{\frac{E \cancel{\kappa_L a}}{E \cancel{\kappa_L a} \kappa_G a} + \frac{\cancel{\kappa_G a} H}{E \kappa_L a \cancel{\kappa_G a}}}$$

$$R_A a = \frac{1}{\frac{1}{\kappa_G a} + \frac{H}{E \kappa_L a}} (P_{Ab} - C_{Ab} H) \quad 2.13-3$$

La ecuación 2.13-3 indica el flux de transferencia de masa en presencia de una reacción química, esta tiene dos resistencias; la gaseosa y la liquida, pero cuando hay reacciones muy lentas esta se lleva cabo en el seno de la fase liquida, por lo tanto es necesario modificar la ecuación 2.13-3.

$$R_A a = \frac{1}{\frac{1}{\kappa_G a} + \frac{H}{\kappa_L a E} + \frac{H}{k C_B f}} (P_{Ab} - H C_{Ab}) \quad 2.14$$

Resistencia de gaseosa
Resistencia de liquida
Resistencia de seno liquido

En caso de que toda la especie A reaccionara dentro de la zona liquida la ecuación 2.14 tomaría la forma:

$$R_A a = \frac{1}{\frac{1}{\kappa_G a} + \frac{H}{\kappa_L a E} + \frac{H}{k C_B f}} (P_{Ab}) \quad 2.14-1$$

APÉNDICE 3

El flux de A se calcula a partir de la ecuación 2.15

$$N_{A_z} = -CD_{AB} \frac{dy_A}{dz} + y_A(N_{A_z} + N_{B_z}) \quad 2.15$$

Las condiciones de frontera para el sistema que estamos describiendo serían las siguientes:

$$z = 0 ; C_A = C_{A_0}$$

$$z = L ; C_A = C_A(L) = 0$$

Al resolver la ecuación 2.15 sin presencia de reacción química y tomando en cuenta las condiciones de frontera, se llega a la ecuación 2.16

$$N_{A_z} = -CD_{AB} \frac{dy_A}{dz} + \cancel{y_A(N_{A_z} + N_{B_z})} \quad 2.15-1$$

$$N_{A_z} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad 2.15-2$$

$$N_{A_z} = \int_{C_{A_0}}^0 -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad 2.15-3$$

La ecuación de la contradifusión equimolar, dada a continuación por la ecuación 2.16

$$N_{A_z} = \frac{C_{A_0} D_{AB}}{L} \quad 2.16$$

Posteriormente se determinará la ecuación para el flux de A, el cual ahora tendrá características difusivas y de reacción, se hace entonces las siguientes especificaciones para el sistema:

- Régimen permanente
- Difusión unidireccional en la dirección z
- Existe reacción química de primer orden

Se requiere obtener una ecuación para el perfil de concentraciones que considere las propiedades difusivas y de la reacción, por lo que se recurre a la Ecuación de Continuidad, que está dada por la ecuación 2.17

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + V_x \frac{\partial C_A}{\partial x} + V_y \frac{\partial C_A}{\partial y} + V_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) + r_A \quad 2.17$$

$$\cancel{\frac{\partial C_A}{\partial t}} + \cancel{V_x \frac{\partial C_A}{\partial x}} + \cancel{V_y \frac{\partial C_A}{\partial y}} + \cancel{V_z \frac{\partial C_A}{\partial z}} = D_{AB} \left(\cancel{\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}} + \cancel{\frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2}} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) + r_A$$

2.17a

Tomando en cuenta las especificaciones que se establecieron para el sistema, la ecuación 2.17-1 se reduce a la siguiente ecuación:

$$D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} + r_A = 0 \quad 2.17-1$$

En este ejemplo la cinética de la reacción al ser de primer orden queda descrita por la ecuación 2.17-2

$$r_A = -k_0 C_A \quad 2.18$$

Sustituyendo la ecuación 2.18 en la ecuación 2.17-1 obtenemos la ecuación 2.17-3

$$D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - k_0 C_A = 0 \quad 2.17-3$$

Con la finalidad de resolver la ecuación diferencial de segundo grado se propone un cambio de variable para hacerla adimensional, es así que se define:

$$\zeta = \frac{z}{L} \quad 2.19$$

Sustituimos la variable dada por 2.19 en la ecuación 2.17-3.

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} = \frac{d}{dz} \left(\frac{dC_A}{dz} \right) = \frac{d\zeta}{dz} \cdot \frac{d}{d\zeta} \left(\frac{d\zeta}{dz} \frac{dC_A}{d\zeta} \right)$$

En donde $\frac{d\zeta}{dz} = \frac{1}{L}$, por lo que

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} = \frac{1}{L} \cdot \frac{d}{d\zeta} \left(\frac{1}{L} \frac{dC_A}{d\zeta} \right) = \frac{1}{L^2} \frac{d^2 C_A}{d\zeta^2} \quad 2.19-1$$

Sustituyendo 2.19-1 en 2.17-3 y multiplicando por $\frac{L^2}{D_{AB}}$

$$\frac{D_{AB}}{L^2} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \zeta^2} - k_0 C_A = 0$$

$$\left(\frac{D_{AB}}{L^2} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \zeta^2} - k_0 C_A = 0 \right) \frac{L^2}{D_{AB}}$$

Sustituyendo la variable adimensional en la ecuación 2.17-3 se llega a la ecuación 2.17-4:

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial \zeta^2} - \frac{k_0 L^2}{D_{AB}} C_A = 0 \quad 2.17-4$$

La ecuación 2.17-4 es adimensional, por lo que se realiza un cambio de variable, donde definimos:

$$b^2 = \frac{kL^2}{D_{AB}} \quad 2.20$$

Donde b se expresa en base a la constante cinética de la reacción, y expresa el número de Hatta.

Es frecuente encontrar en la literatura a la expresión del número de Hatta en términos del coeficiente de transferencia de masa (Levespiel, 7), se muestra en detalle en el APÉNDICE 3 como se llegó a la siguiente expresión:

$$b^2 = \left(\frac{kL^2}{D_{AB}} \right)^{1/2} = \left(\frac{kL}{\frac{D_{AB}}{L}} \right)^{1/2} = \left(\frac{kL}{\kappa_L} \right)^{1/2}$$

$$b^2 = \frac{\sqrt{D_{AB} k C_B}}{\kappa_{Al}} \quad 2.20-1$$

Al sustituir en número de Hatta en la ecuación 2.17-4, se puede escribir como:

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial \zeta^2} - b^2 C_A = 0 \quad 2.17-5$$

Se propone una solución de tipo a y α , son constantes:

$$C_A = ae^{\alpha \zeta} \quad 2.17-5a$$

La ecuación 2.17-5a se deriva dos veces para encontrar la solución a la ecuación diferencial de segundo grado

- Primera derivada:

$$\frac{dC_A}{d\zeta} = \frac{d}{d\zeta} [ae^{\alpha\zeta}] = ae^{\alpha\zeta} \frac{d}{d\zeta} (\alpha\zeta) = a\alpha e^{\alpha\zeta} \quad 2.17-5b$$

- Segunda derivada:

$$\frac{d^2C_A}{d\zeta^2} = \frac{d}{d\zeta} [ae^{\alpha\zeta}] = ae^{\alpha\zeta} \frac{d}{d\zeta} (\alpha\zeta) = a\alpha e^{\alpha\zeta} \frac{d(\alpha\zeta)}{d\zeta} = a\alpha^2 e^{\alpha\zeta} \quad 2.17-5c$$

Sustituyendo 2.17-5a y 2.17-5c, en 2.17-5a y dividiendo $ae^{\alpha\zeta}$,

$$a\alpha^2 e^{\alpha\zeta} - b^2 ae^{\alpha\zeta} = 0$$

$$(a\alpha^2 e^{\alpha\zeta} - b^2 ae^{\alpha\zeta} = 0) \left(\frac{1}{ae^{\alpha\zeta}} \right)$$

$$\alpha^2 - b^2 = 0 \therefore \alpha^2 = b^2$$

$$\alpha = \pm \sqrt{b^2} = \pm b$$

Existen dos soluciones:

$$C_A = a_1 e^{b\zeta} \quad 2.17-6a$$

$$C_A = a_2 e^{-b\zeta} \quad 2.17-6b$$

Por el principio de superposición:

$$C_A = a_1 e^{b\zeta} + a_2 e^{-b\zeta} \quad 2.17-7$$

a_1 y a_2 son constantes, de las cuales se sabrá el valor cuando la ecuación 2.17-7 sea evaluada en las condiciones a la frontera.

Evaluando 2.17-7 cuando $\zeta = 0$; $C_A = C_{A_0}$

$$C_{A_0} = a_1 e^{b(0)} + a_2 e^{-b(0)} \quad 2.17-7a$$

$$C_{A_0} = a_1 + a_2$$

$$a_1 = C_{A_0} - a_2$$

Evaluando 2.17-7 cuando $\zeta = 1$; $C_A = 0$

$$0 = a_1 e^{b(1)} + a_2 e^{-b(1)}$$

$$0 = a_1 e^b + a_2 e^{-b} \quad 2.17-7b$$

Se sustituye a_1 en 2.17-7b

$$0 = (C_{A_0} - a_2)e^b + a_2e^{-b}$$

$$(0 = C_{A_0}e^b - a_2e^b + a_2e^{-b})(-1)$$

$$0 = -C_{A_0}e^b + a_2e^b - a_2e^{-b}$$

$$a_2e^b - a_2e^{-b} = C_{A_0}e^b$$

$$a_2(e^b - e^{-b}) = C_{A_0}e^b$$

$$a_2 = \frac{C_{A_0}e^b}{e^b - e^{-b}}$$

Una vez obtenido el valor de la constante a_2 , se obtiene el valor de la segunda constante a_1 .

$$a_1 = C_{A_0} - \frac{C_{A_0}e^b}{(e^b - e^{-b})}$$

$$a_1 = C_{A_0} \left[1 - \frac{e^b}{(e^b - e^{-b})} \right]$$

\Rightarrow

$$1 - \frac{e^b}{(e^b - e^{-b})} = \frac{\cancel{e^b} - e^{-b} - \cancel{e^b}}{e^b - e^{-b}} = -\frac{e^{-b}}{e^b - e^{-b}}$$

$$a_1 = \frac{-C_{A_0}e^{-b}}{e^b - e^{-b}}$$

Sustituyendo a_1 y a_2 en la ecuación 2.17-7 y dividiendo entre C_{A_0}

$$C_A = \left(\frac{-C_{A_0}e^{-b}}{e^b - e^{-b}} \right) e^{b\zeta} + \left(\frac{C_{A_0}e^b}{e^b - e^{-b}} \right) e^{-b\zeta}$$

$$\frac{C_A}{C_{A_0}} = \left(\frac{-e^{-b}}{e^b - e^{-b}} \right) e^{b\zeta} + \left(\frac{e^b}{e^b - e^{-b}} \right) e^{-b\zeta}$$

$$\frac{C_A}{C_{A_0}} = \left(\frac{-e^{-b}e^{b\zeta} + e^be^{-b\zeta}}{e^b - e^{-b}} \right)$$

Considerando la siguiente identidad trigonométrica:

$$\text{Senh} = \frac{e^b - e^{-b}}{2}$$

$$\frac{C_A}{C_{A_0}} = \left(\frac{e^{b(1-\zeta)} - e^{-b(1-\zeta)}}{e^b - e^{-b}} \right) = \frac{\text{Senhb}(1-\zeta)}{\text{Senhb}}$$

Dando solución a la ecuación 2.17-5, se llega a la ecuación 2.19

Dando solución a la ecuación 2.17-5, se llega a la ecuación 2.21, la cual nos describe el fenómeno considerando la difusión y la reacción del componente A, a lo largo de la resistencia líquida.

$$C_A = C_{A_0} \frac{\text{Senhb} \left(1 - \frac{z}{L} \right)}{\text{Senhb}} \quad 2.21$$

Ya que se ha obtenido la ecuación 2.21, esta se utiliza para dar solución a la ecuación 2.15. El flux molar de A se puede calcular a partir de la ecuación 2.15

$$N_{A_z} = -CD_{AB} \frac{dy_A}{dz} + y_A(N_{A_z} + N_{B_z}) \quad 2.15$$

$$N_{A_z} \Big|_{z=0} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \Big|_{z=0} \quad 2.15-1$$

Para encontrar el valor del flux N_{A_z} que ahora es un flux de un sistema reaccionante R_{A_z} , debemos derivar la ecuación 2.19

$$\frac{dC_A}{dz} \Big|_{z=0} = \frac{d}{dz} \left[C_{A_0} \frac{\text{Senhb} \left(1 - \frac{z}{L} \right)}{\text{Senhb}} \right] \Big|_{z=0} = \frac{C_{A_0}}{\text{Senhb}} \frac{d}{dz} \left[\text{Senhb} \left(1 - \frac{z}{L} \right) \right] \Big|_{z=0}$$

Haciendo un cambio de variable: $U = b \left(1 - \frac{z}{L} \right)$

$$\frac{d\text{Senh}U}{dx} = \text{Cosh}U \frac{du}{dx}$$

$$\left. \frac{dC_A}{dz} \right|_{z=0} = \frac{C_{A_0}}{\text{Senhb}} \left. \frac{d\text{Senhb}\left(1-\frac{z}{L}\right)}{dz} \right|_{z=0} = \frac{C_{A_0}}{\text{Senhb}} \left[\text{Coshb}\left(1-\frac{z}{L}\right) \frac{d\left[b\left(1-\frac{z}{L}\right)\right]}{dz} \right] \Bigg|_{z=0}$$

$$\left. \frac{dC_A}{dz} \right|_{z=0} = \frac{C_{A_0}}{\text{Senhb}} \text{Coshb}\left(1-\frac{z}{L}\right) b \left. \frac{d\left(1-\frac{z}{L}\right)}{dz} \right|_{z=0} = \frac{C_{A_0}}{\text{Senhb}} \text{Coshb}\left(1-\frac{z}{L}\right) \left(\frac{-b}{L}\right) \Bigg|_{z=0}$$

$$\left. \frac{dC_A}{dz} \right|_{z=0} = C_{A_0} \frac{\text{Coshb}\left(1-\frac{z}{L}\right)}{\text{Senhb}} \left(\frac{-b}{L}\right) \Bigg|_{z=0} = C_{A_0} \frac{\text{Coshb}\left(1-\frac{0}{L}\right)}{\text{Senhb}} \left(\frac{-b}{L}\right)$$

$$\left. \frac{dC_A}{dz} \right|_{z=0} = \frac{-C_{A_0}}{L} \left(\frac{b}{\text{Tanh}b}\right) \tag{2.19-1}$$

Sustituyendo la ecuación 2.19-1 en la ecuación 2.15-1, obtenemos la ecuación 2.22 que describe el flux cuando existe reacción química.

$$R_{A_z} a = \frac{C_{A_0} D_{AB}}{L} \left(\frac{b}{\text{tanh}b}\right) \tag{2.22}$$

Ya que se cuenta con las ecuaciones que describen el flux en ausencia de reacción química y cuando existe una, se puede realizar el cociente entre ambas ecuaciones para definir el factor de mejora.

$$\frac{R_{A_z} a}{N_{A_z}} = \frac{\frac{C_{A_0} D_{AB}}{L} \left(\frac{b}{\text{tanh}b}\right)}{\frac{C_{A_0} D_{AB}}{L}} = \left(\frac{b}{\text{tanh}b}\right)$$

Por lo que el factor de mejora queda definido como:

$$E = \left(\frac{b}{\tanh b} \right) \quad 2.23$$

Donde:

b ; es el número de Hatta.

El factor de mejora es una cantidad finita mayor a uno, podemos concluir que:

- Cuando el número de Hatta (b) es grande $\tanh(b) \rightarrow 1$; El factor de mejora sería igual al número de Hatta, el fenómeno es dominado por la reacción química.

$$E = \left(\frac{b_{grande}}{\tanh b_{grande}} \right) = \left(\frac{b_{grande}}{1} \right) = b_{grande}$$

- Cuando el número de Hatta (b) es pequeño $\tanh(b) \rightarrow b$; El factor de mejora se aproximaría a 1, entonces el flux cuando existe reacción química sería muy parecido al flux cuando no hay presencia de esta, por lo que el fenómeno es dominado por la difusión.

$$E = \left(\frac{b_{pequeño}}{\tanh b_{pequeño}} \right) = \left(\frac{b_{pequeño}}{b_{pequeño}} \right) = 1$$

APÉNDICE 4

TIPOS DE REACCIÓN INTERFACIAL EXISTENTES (8 CASOS)

APÉNDICE 4-a

CASO A: REACCIÓN INSTANTÁNEA CON RESPECTO A LA TRANSFERENCIA DE MASA CON C_A ALTO.

Como se puede observar en la figura 2.5 Los reactivos deben difundirse de la resistencia líquida que contenga tanto A como B, debido a que el líquido puede contener A o B, pero no ambos, por lo tanto un cambio en P_A o en C_B moverá el lugar donde se ubica la reacción. Las velocidades de difusión de A y B determinaran la velocidad de transferencia de masa.

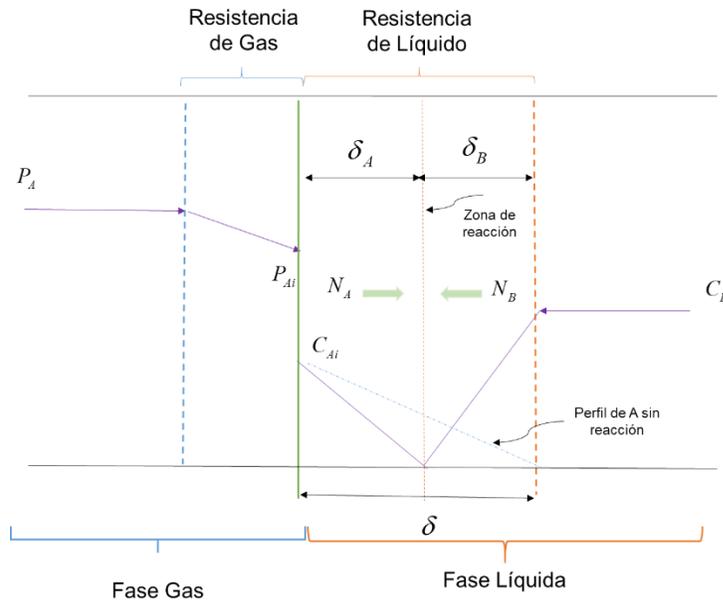


Figura 2.5 Caso A: Reacción instantánea con C_B bajo.

Para el caso A hay que hacer las siguientes consideraciones:

- Un elemento del líquido puede contener A o B, pero no ambos.
- La reacción se lleva a cabo en un punto en el cual se contiene tanto A como B.
- Debido a que se tiene que llevar a cabo la difusión de los reactivos hasta el plano del líquido, por lo tanto la difusión controlara la velocidad.
- Un cambio en la presión o en la concentración cambiara el sentido de la reacción.

- En el estado estacionario, el caudal de B hacia la zona de reacción será b veces el caudal de A hacia esta zona.

$$-r_A'' = -\frac{r_B''}{b} = k_{Ag}(p_A - p_{Ai}) = k_{Al}(C_{Ai} - C_A) \frac{x_0}{x} = \frac{k_{Bl}}{b}(C_{Bi} - C_B) \frac{x_0}{x_0 - x} \quad 4a-1$$

k_{Ag}, k_{Al}, k_{Bl} : Son los coeficientes de transferencia de masa en las fases gaseosa y líquida.

x_0, x ; Son coeficientes referidos a la transferencia de masa sin reacción y por ello se deben basar en flujos a través de esta película.

$$-r_A'' = -\frac{r_B''}{b} = k_{Ag}(p_A - p_{Ai}) = k_{Al}(C_{Ai} - 0) \frac{x_0}{x} = \frac{k_{Bl}}{b}(C_{Bi} - 0) \frac{x_0}{x_0 - x} \quad 4a-2$$

$$-r_A'' = k_{Ag}(p_A - p_{Ai}) \quad 4a-3$$

$$-r_A'' = \frac{k_{Bl}}{b} C_B \quad 4a-4$$

$$-r_A'' = k_{Al} C_{Ai} \quad 4a-5$$

Sustituyendo la ley de Henry, $p_{Ai} = C_{Ai} H_A$, en 4a-3

$$-r_A'' = k_{Ag}(p_A - C_{Ai} H_A) \quad 4a-3.1$$

Sustituir 4a-3.1 en 4a-5

$$k_{Al} C_{Ai} = k_{Ag}(p_A - C_{Ai} H_A) \quad 4a-5.1$$

Factorizando

$$C_{Ai}(k_{Al} + k_{Ag} H_A) = k_{Ag} p_A$$

$$C_{Ai} = \frac{k_{Ag} p_A}{k_{Al} + k_{Ag} H_A}$$

Se llega a C_{Ai} expresada en términos de los coeficientes de transferencia de masa gaseoso y líquido:

$$C_{Ai} = \frac{p_A}{H_A k_{Al} \left(\frac{1}{k_{Al}} + \frac{1}{H_A k_{Ag}} \right)} \quad 4a-6$$

Posteriormente se sustituye el valor de C_{Ai} en la ecuación 4a-5

$$-r_A'' = k_{Al} \frac{p_A}{H_A k_{Al} \left(\frac{1}{k_{Al}} + \frac{1}{H_A k_{Ag}} \right)}$$

$$-r_A'' = \frac{\frac{p_A}{H_A}}{\left(\frac{1}{k_{Al}} + \frac{1}{H_A k_{Ag}} \right)} \quad 4a-7$$

Se igualan 4a-4 y 4a-5 y se despeja C_{Ai}

$$-r_A'' = \frac{k_{Bl}}{b} C_B \qquad -r_A'' = k_{Al} C_{Ai}$$

$$k_{Al} C_{Ai} = \frac{k_{Bl}}{b} C_B$$

$$C_{Ai} = \frac{k_{Bl}}{b k_{Al}} C_B$$

$$-r_A'' = \frac{\frac{p_A}{H_A} + \frac{k_{Bl}}{b k_{Al}} C_B}{\left(\frac{1}{k_{Al}} + \frac{1}{H_A k_{Ag}} \right)} \quad 4a-8$$

La transferencia de masa se lleva acabo solo por difusión;

$$\frac{k_{Al}}{k_{Bl}} = \frac{D_{Al}/x_0}{D_{Bl}/x_0} = \frac{D_{Al}}{D_{Bl}}$$

$$-r_A'' = \frac{\frac{C_B}{b} \frac{D_{Al}}{D_{Bl}} + \frac{p_A}{H_A}}{\left(\frac{1}{k_{Al}} + \frac{1}{H_A k_{Ag}} \right)} \quad 4a-9$$

$$k_{Ag} p_A \geq \frac{k_{Bl}}{b} C_B$$

Para el caso en el que la resistencia en la fase gaseosa es despreciable

$$p_A = p_{Ai} \quad \therefore k_{Ag} \rightarrow \infty$$

La ecuación 4a-9 queda entonces:

$$-r_A'' = \frac{\frac{C_B D_{Al}}{b D_{Bl}} + \frac{p_{Ai}}{H_A}}{\left(\frac{1}{k_{Al}} + \frac{1}{H_A k_{Ag}} \right)}$$

Considerando la ley de Henry, $p_{Ai} = C_{Ai} H_A$

$$-r_A'' = \frac{\frac{C_B D_{Al}}{b D_{Bl}} + C_{Ai}}{\left(\frac{1}{k_{Al}} + \frac{1}{H_A k_{Ag}} \right)}$$

$$-r_A'' = \frac{\left(\frac{C_B D_{Al}}{b D_{Bl} C_{Ai}} + 1 \right) C_{Ai}}{\left(\frac{1}{k_{Al}} + \frac{1}{H_A k_{Ag}} \right)}$$

$$-r_A'' = \frac{\left(\frac{C_B D_{Al}}{b D_{Bl} C_{Ai}} + 1 \right) C_{Ai}}{\frac{1}{k_{Al}}}$$

$$-r_A'' = k_{Al} C_{Ai} \left(1 + \frac{C_B D_{Al}}{b C_{Ai} D_{Bl}} \right)$$

Queda expresada como:

$$RA_Z = K_{Al} \left(1 + \frac{D_{Bl} C_B}{b D_{Al} C_{Ai}} \right) = K_{Al} \left(1 + \frac{D_{Bl} C_B H}{b D_{Al} P_A} \right) \quad 2.2$$

APÉNDICE 4-b

CASO B: REACCIÓN INSTANTÁNEA CON RESPECTO A LA TRANSFERENCIA DE MASA CON C_B ALTO

En la figura 2.6 se describe gráficamente este caso, en el la concentración de B es alta, esta condición hace que la zona de reacción se presente ahora en la interfase.

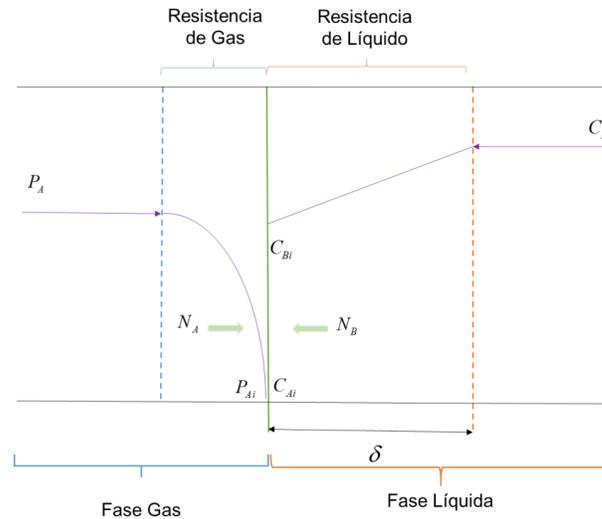


Figura 2.6 Caso B: Reacción instantánea con C_B alto.

Al incrementar la concentración de B, lo cual se expresa con la ecuación 2.25

$$k_A P_A \leq \frac{k_B}{b} C_B \quad 2.25$$

En ese momento la resistencia de la fase gaseosa es la etapa que controla la reacción.

$$-r_A'' = -\frac{r_B''}{b} = k_{Ag} (p_A - p_{Ai}) = k_{Al} (C_{Ai} - 0) \frac{x_0}{x} = \frac{k_{Bl}}{b} (C_{Bi} - 0) \frac{x_0}{x_0 - x} \quad 4a-2$$

Al ser combinada la ecuación 2.25 con la ecuación 2.14, el flux del reactivo A se expresaría con la ecuación 2.26,

$$RA_Z = K_{Ag} P_A \quad 2.26$$

APÉNDICE 4-c

CASO C: REACCIÓN RÁPIDA CON C_B BAJO.

La figura 2.7 es parecida a la figura 2.5, sin embargo en el caso A la reacción ocurre hasta una zona donde están presentes A y B y al ser instantánea el perfil de ambos reactivos termina al encontrarse. Mientras que en el caso C existirá una zona de reacción a lo largo de la película líquida, en este caso la reacción es rápida por lo cual no llega al seno de la fase líquida.

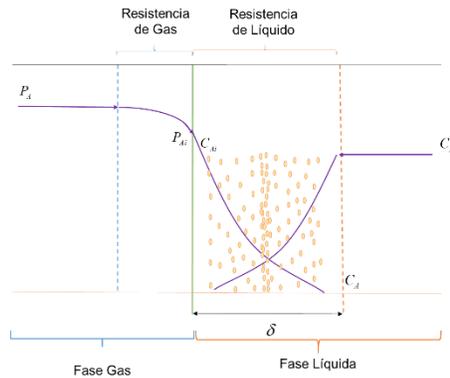


Figura 2.7 Caso C: Reacción rápida (de segundo orden) en la película líquida, con C_B bajo.

Se realizan las siguientes consideraciones para este caso:

1. La reacción se extiende ahora a una zona donde está presente A y B al mismo tiempo.
2. La reacción es rápida por lo que A no tiene tiempo suficiente para ingresar al cuerpo del líquido, siendo entonces todo el proceso se lleva en la zona de la película líquida.
3. Al no haber resistencia por parte del cuerpo líquido se desprecia de la ecuación de velocidad global.
4. La reacción tiene una cinética de segundo orden.

La ecuación 2.27 describe el flux que se presenta en este caso.

$$R_A a = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag} a} + \frac{H}{k_{Al} a E}} P_A \quad 2.27$$

Re sistencia gaseosa
Re sistencia líquida

Se ha conservado el término del factor de mejora E el cual indica que tan intensa será la reacción y en cuanto favorecerá la absorción por efecto de la reacción química.

APÉNDICE 4-d

CASO D: REACCIÓN RÁPIDA CON C_B ALTO, POR TANTO UNA REACCIÓN DE PSEUDO PRIMER ORDEN

Para el caso especial en que C_B no disminuye apreciablemente se puede considera constante en todos los puntos y la velocidad de reacción de segundo orden se ve reducida a una expresión de velocidad de reacción de pseudo primer orden.

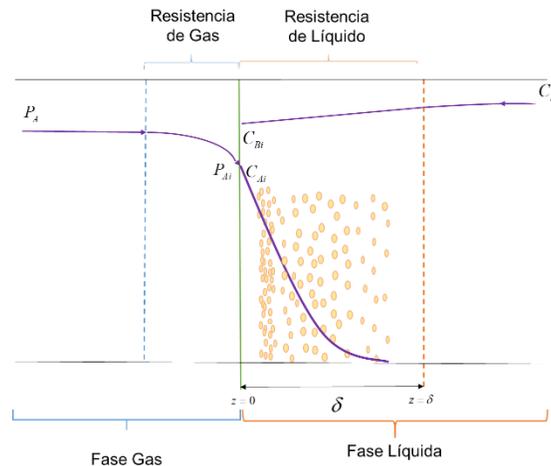


Figura 2.8 Caso D: Reacción rápida (de pseudo primer orden) en la película líquida, con C_B alto.

En este caso se tienen las mismas bases a considerar que en el caso anterior. La concentración de B no se llega a apreciar que disminuya, por lo que se considera constante, es por eso que la ecuación de velocidad se reduce a primer orden.

$$E_i > 5M_H$$

$$E = M_H$$

$$E = M_H = \frac{\sqrt{D_{AB}kC_B}}{k_{Al}}$$

$$-r_A'' = \frac{P_A}{\frac{1}{k_{Ag}a} + \frac{H_A}{k_{Al}aE}}$$

Así la ecuación 2.14 se ve reducida a la ecuación 2.28.

$$R_A a = \frac{1}{\underbrace{\frac{1}{k_{Ag}a}}_{\text{Resistencia gaseosa}} + \underbrace{\frac{H}{a\sqrt{D_{Al}kC_B}}}_{\text{Resistencia líquida}}} P_A \quad 2.28$$

APÉNDICE 4-e

CASO E Y F: VELOCIDAD INTERMEDIA CON RESPECTO A LA TRANSFERENCIA DE MASA

En los siguientes casos se considera que la velocidad de reacción es lo suficientemente lenta para que una cantidad de A se difunda por lo que puede incluso llegar al seno de líquido; la ecuación que describe los casos E y F, considera las tres resistencias es por eso que estos casos se presentan juntos



Figura 2.9 Caso E y F: Reacción con velocidad intermedia en la película líquida y en el cuerpo principal del líquido. En estos casos se usa la ecuación 2.14-1.

$$R_A a = \frac{1}{\frac{1}{\kappa_G a} + \frac{H}{\kappa_L a E} + \frac{H}{k C_B f}} (P_{Ab})$$

2.14-1

Los últimos dos casos describen el sistema de dos películas cuando la velocidad de la reacción es extremadamente lenta.

APÉNDICE 4-f

CASO G: REACCIÓN LENTA CON RESPECTO A LA TRANSFERENCIA DE MASA

En estos casos la reacción ocurre en el seno de la fase líquida; sin embargo la resistencia líquida aun ejerce oposición a la transferencia de A hacia el seno del líquido.

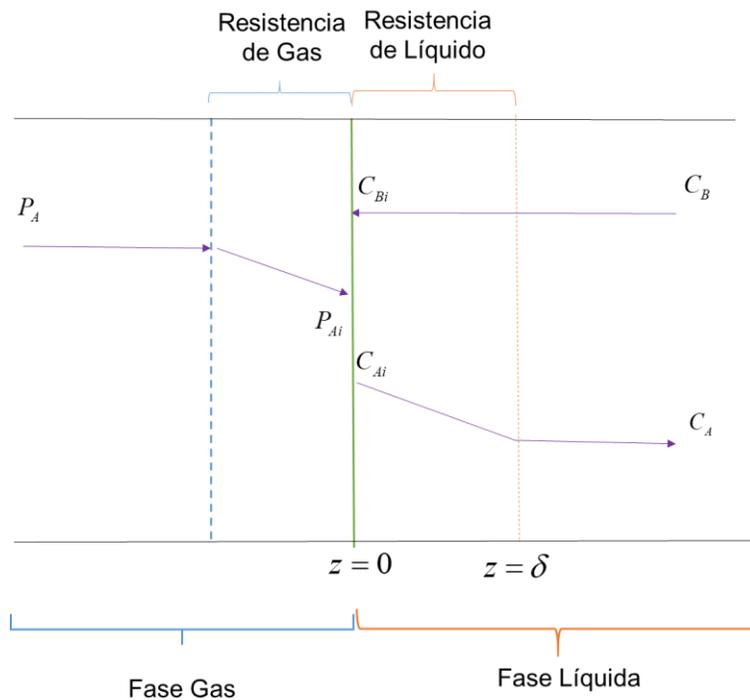


Figura 2.10 Caso G: Reacción lenta en el cuerpo principal del líquido, pero con resistencia en la película.

Por lo que la ecuación 2.14 se reduce a la ecuación dada por la ecuación 2.29.

$$R_A a = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag} a} + \frac{H}{k_{Al} a E} + \frac{H}{k f_l}} P_A \quad 2.29$$

Resistencia gaseosa
Resistencia líquida
Resistencia de la reacción

APÉNDICE 4g

CASO H: REACCIÓN INFINITAMENTE LENTA CON RESPECTO A LA TRANSFERENCIA DE MASA

La resistencia a la transferencia de masa es insignificante, las composiciones de A y B son uniformes en el líquido y la velocidad está determinada únicamente por la reacción química.

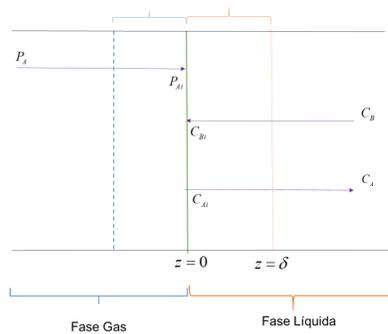


Figura 2.11 Caso H: Reacción lenta, sin resistencia a la transferencia de masa.

$$-r_A'' = \frac{p_A}{H_A} \frac{1}{k C_B f_l}$$

$$-r_A'' = \frac{p_A k C_B f_l}{H_A}$$

$$N_A a = R_A a = \frac{k f_l}{H} p_a C_B = k f_l C_A C_B \quad 2.30$$

De los casos descritos anteriormente el que se ajusta de acuerdo a sus características con el del modelo experimental es el caso D; Reacción rápida con C_B alto, y por lo tanto una reacción de pseudo primer orden.

Por lo que para llegar a darle solución al modelo experimental trataremos los por menores de este caso, en una sección posteriores.

APÉNDICE 5

CINÉTICA DE LA REACCIÓN GAS-LIQUIDO. CASO MONOETANOLAMINA-DIÓXIDO DE CARBONO.

Dada la reacción



La cinética de la reacción anterior debe tener en cuenta que se trata de una reacción química de segundo orden ya que la velocidad depende de la da concentración de ambos reactivos y además se trata de una reacción reversible, por lo que para que se pueda seguir al CO₂ a medida que se difunde en el medio poroso, Danckwerts () ha propuesto el siguiente análisis

Para determinar el valor de la rapidez de reacción, se plantean dos ecuaciones la que describe la velocidad de reacción hacia delante y la de reversa:

Si se observa la ecuación química hacia delante, la rapidez de reacción de la reacción en estudio, queda expresada como:

$$r_f = K_{AM} [CO_2][R_2NH] \quad 2.32$$

Donde

r_f ; representa la rapidez de reacción hacia delante

K_{AM} ; es la constante cinética de la reacción hacia delante

$[CO_2][R_2NH]$; son las concentraciones de los reactivos

Mientras que la reacción de reversa o contra reacción, queda expresada como a continuación:

$$r_r = K_C [R_2NCOO^-][R_2NH_2^+] = K_{AM} [CO_2][R_2NH] \quad 2.33$$

r_r ; representa la rapidez de reacción en reversa

K_C ; es la constante de equilibrio

$[R_2NCOO^-][R_2NH_2^+]$; son las concentraciones de los productos

En la ecuación 2.30 se ha empleado una constante de equilibrio K_C .

$$K_C = \frac{[CO_2][R_2NH]^2}{[R_2NCOO^-][R_2NH_2^+]} \quad 2.34$$

Dado que en la ecuación 2.33 se ha empleado la constante de equilibrio K_c , Dankwerts () ha demostrado que esta condición es válida sólo en las condiciones de equilibrio.

Si se multiplica ambos lados de la ecuación 2.32 por $[R_2NH]$ se llega a:

$$r_r [R_2NH] = K_{AM} [CO_2] [R_2NH]^2 \quad 2.32a$$

Arreglando la ecuación 2.32a se llega a:

$$[CO_2] [R_2NH]^2 = \frac{r_r [R_2NH]}{K_{AM}} \quad 2.32b$$

Sustituyendo ecuación 2.32b en ecuación 2.28 se llega a:

$$K_c = \frac{r_r [R_2NH]}{K_{AM} [R_2NCOO^-] [R_2NH_2^+]}$$

Que corresponde a la expresión de la constante de equilibrio en función de la rapidez de reacción en reversa o contra reacción.

Por lo que la rapidez de reacción en reversa podrá escribirse como:

$$r_r = \frac{K_c K_{AM} [R_2NCOO^-] [R_2NH_2^+]}{[R_2NH]} \quad 2.32-1$$

Ahora debe plantearse una rapidez de reacción efectiva que tome en cuenta tanto a la reacción hacia adelante como la reacción en reversa

$$r = r_f - r_r = K_{AM} [CO_2] [R_2NH] - \frac{K_c K_{AM} [R_2NCOO^-] [R_2NH_2^+]}{[R_2NH]} \quad 2.32-2$$

De la constante de equilibrio dada por la ecuación 2.28 se puede observar que la concentración del CO_2 en el equilibrio está dada por:

$$[CO_2]_e = \frac{K_c [R_2NCOO^-] [R_2NH_2^+]}{[R_2NH]^2} \quad 2.28-1$$

Multiplicando ambos lados por $[R_2NH]$ se llega al siguiente arreglo:

$$[CO_2]_e [R_2NH] = \frac{K_C [R_2NCOO^-] [R_2NH_2^+]}{[R_2NH]} \quad 2.28-1a$$

La cual al ser sustituida en ecuación 2.32-2 se llega a:

$$r = r_f - r_r = K_{AM} [CO_2] [R_2NH] - K_{AM} [CO_2]_e [R_2NH] \quad 2.28-1b$$

También

$$r = r_f - r_r = K_{AM} [R_2NH] \{ [CO_2] - [CO_2]_e \} \quad 2.35$$

Danckwerts (1,10) hace mención que la $[CO_2]_e$ es del orden de 10^{-5} gmol/cm³ a lo largo del desarrollo de la reacción, por lo que razonablemente la rapidez de reacción puede escribirse como

$$r = r_f - r_r = K_{AM} [R_2NH] [CO_2] \quad 2.36$$

Resulta que la ecuación 2.35 es la misma que la ecuación 2.29, lo que quiere decir que los efectos de la contra reacción son despreciables.

El expresar la rapidez de reacción con la constante K_{AM} , facilita el cálculo de la misma ya que Danckwerts proporciona valores de la constante para el sistema de reacción mostrados en la Tabla No. 1

Amina	$K_{AM} = l/gmol s$
NH₃	440
Mono etanol amina	7600
Dietanol amina	1500
Mono isopropanol amina	6620
Diisopropanol amina	400

Tabla No. 1 Valores de la constante de reacción K_{AM} a 25°C para diferentes aminas en contacto con CO₂

Se debe hacer otra consideración antes de establecer una ecuación que describa la rapidez de reacción, se asume que durante la experimentación la concentración de MEA dentro del medio poroso, se mantiene aproximadamente constante, dada esta condición puede plantearse una constante cinética que considera a K_{AM} y la concentración de la amina, como una sola constante:

$$K' = K_{AM} [R_2NH] \quad 2.34-1$$

Considerando la nueva constante, la rapidez de reacción se puede escribir como una rapidez de pseudo primer orden, está dada por la ecuación 2.35-1

$$r = K [CO_2] \quad 2.36-1$$

Esta ecuación se empleará para la solución al modelo que será presentado con mayor detalle en temas posteriores.

APÉNDICE 6

MODELO DE TRANSFERENCIA DE MASA CON REACCIÓN QUÍMICA A TRAVÉS DE UN MEDIO POROSO

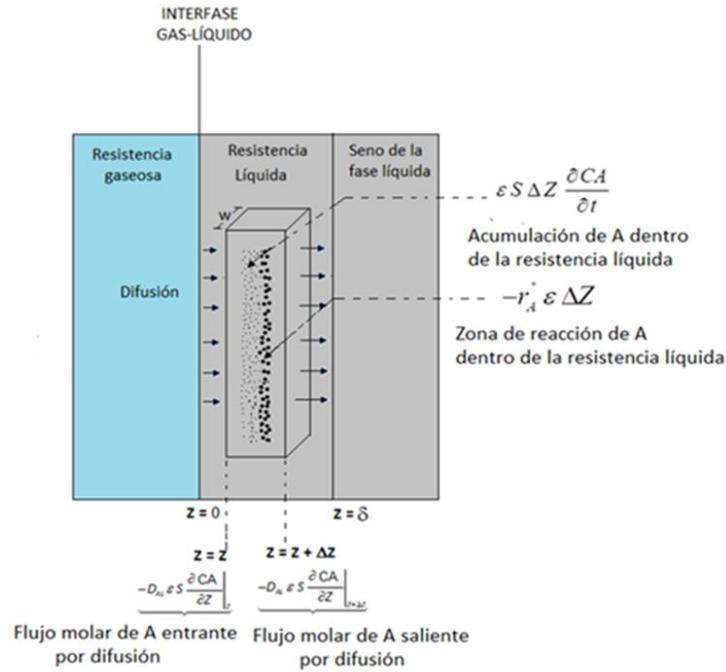


Figura 2.14 Modelo de la transferencia de masa con reacción química a través de un medio poroso

Masa de entrada-Masa de salida+Masa generada=Masa acumulada

$$\left(\underbrace{-D_{AB} \epsilon S \frac{dC_A}{dz} \Big|_z}_{\text{Entrada}} \right) - \left(\underbrace{-D_{AB} \epsilon S \frac{dC_A}{dz} \Big|_{z+\Delta z}}_{\text{Salida}} \right) + \left(\underbrace{r_A' \epsilon S \Delta z}_{\text{Generada}} \right) = \left(\underbrace{\Delta z \epsilon S \frac{dC_A}{dt}}_{\text{Acumulada}} \right) \quad 2.38$$

Donde

ϵ ; porosidad del sistema y S ; área de transferencia de masa

Arreglando términos queda:

$$D_{AL} \varepsilon S \left. \frac{\partial CA}{\partial Z} \right|_{z+\Delta Z} - D_{AL} \varepsilon S \left. \frac{\partial CA}{\partial Z} \right|_z + r_A'' \varepsilon S \Delta Z = \varepsilon S \Delta Z \frac{\partial CA}{\partial t}$$

2.38b

Dividiendo entre el volumen de control $\varepsilon S \Delta Z$ y tomando límite cuando $\Delta Z \rightarrow 0$

$$\lim_{\Delta Z \rightarrow 0} \left[\frac{D_{AL} \varepsilon S \left. \frac{\partial CA}{\partial Z} \right|_{z+\Delta Z} - D_{AL} \varepsilon S \left. \frac{\partial CA}{\partial Z} \right|_z}{\varepsilon S \Delta Z} \right] + \frac{r_A'' \varepsilon S \Delta Z}{\varepsilon S \Delta Z} = \frac{\varepsilon S \Delta Z \frac{\partial CA}{\partial t}}{\varepsilon S \Delta Z}$$

2.38c

Se llega finalmente

$$D_{AB} \frac{d^2 C_A}{dz^2} + r_A = \frac{dC_A}{dt} \quad 2.39$$

Donde la cinética es:

$$r_A = k_0 C_A$$

Para nuestros sistemas hay dos cosas a considerar

Medio Poroso

$$D_{AB} = D_{ef}$$

D_{ef} representa la difusión

efectiva

$$k_0 = K''a$$

Medio Gas-Líquido

$$D_{AB} = D_{AB}$$

$$k_0 = K'''$$

Para una reacción de primer orden en un medio poroso

$$\frac{\partial CA}{\partial t} = D_{AL} \frac{\partial^2 CA}{\partial Z^2} - K''a CA \quad 2.39a$$

Cuyas condiciones de solución deben estar apegadas a las condiciones indicadas en Ecs. (2.39a-1) a (2.39a-3)

$$Z=0 \quad t > 0 \quad CA = CA_i \quad (2.39a-1)$$

$$Z = \infty \quad t > 0 \quad CA = 0 \quad (2.39a-2)$$

$$Z > 0 \quad t = 0 \quad CA = 0 \quad (2.39a-3)$$

Tomando transformadas de Laplace a cada termino de Ec.2.39a

$$\mathcal{L} \left[\frac{\partial CA(z,t)}{\partial t} \right] = \mathcal{L} \left[D_{AL} \frac{\partial^2 CA}{\partial z^2} \right] - \mathcal{L}[K'' a CA]$$

(2.39b)

Si se considera que:

$$\mathcal{L} \left[\frac{\partial F(x,t)}{\partial t} \right] = SF(x,s) - F(x)|_{t=0} = S\bar{F} - F(x)|_{t=0}$$

(2.39c)

Entonces:

$$\mathcal{L} \left[\frac{\partial CA(z,t)}{\partial t} \right] = SCA(z,s) - CA(z)|_{t=0} = s\bar{CA} \quad (2.39d)$$

Si se considera que:

$$\mathcal{L} \left[\frac{\partial^n F(x,t)}{\partial x^n} \right] = \frac{\partial^n F(x,s)}{\partial x^n} = \frac{\partial^n \bar{F}}{\partial x^n} \quad (2.39e)$$

Entonces:

$$\mathcal{L} \left[\frac{D_{AL} \partial^2 CA(z,t)}{\partial z^2} \right] = D_{AL} \frac{\partial^2 CA(Z,s)}{\partial z^2} = D_{AL} \frac{\partial^2 \bar{CA}}{\partial z^2} \quad (2.39f)$$

Si se considera que:

$$\mathcal{L}[F(x,t)] = F(x,s) = \bar{F}$$

Entonces:

$$\mathcal{L}[K'' a CA] = K'' a \mathcal{L}[CA] = K'' a CA(z,s) = K'' a \bar{CA} \quad (2.39g)$$

Sustituyendo ecs.2.39d,2.39f y 2.39g en Ec.2.39a

$$S\bar{C}_A = D_{AL} \frac{\partial^2 \bar{C}_A}{\partial Z^2} - K''a \bar{C}_A \quad (2.39h)$$

O también

$$\frac{\partial^2 \bar{C}_A}{\partial Z^2} - \left(\frac{K''a + S}{D_A} \right) \bar{C}_A = 0 \quad (2.39i)$$

Cuyo polinomio solución es:

$$\bar{C}_A = C_1 \exp \left[\sqrt{\frac{K''a + S}{D_A}} Z \right] + C_2 \exp \left[-\sqrt{\frac{K''a + S}{D_A}} Z \right] \quad (2.39j)$$

Empleando la condición límite (2.39a-2), se concluye que :

$$C_1 = 0$$

Empleando la condición límite (2.39a-1), se concluye que:

$$C_2 = \frac{C_{Ai}}{s}$$

Así que el perfil de concentraciones dada por la Ec. (2.39j) queda como:

$$\bar{C}_A = \frac{C_{Ai}}{s} \exp \left[-\sqrt{\frac{K''a + S}{D_A}} Z \right] \quad (2.39k)$$

Saliendo del campo de Laplace, la Ec. (2.39k) queda como:

La ecuación 2.40a y 2.40b describe el sistema cuando se encuentra es estado dinámico para el medio poroso y el medio gas-liquido respectivamente.

$$\frac{C_A}{C_{Ai}} = \frac{1}{2} \exp \left(-z \sqrt{\frac{K''a}{D_{ef}}} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{D_{ef}t}} - \sqrt{K''at} \right) + \frac{1}{2} \exp \left(z \sqrt{\frac{K''a}{D_{ef}}} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{D_{ef}t}} + \sqrt{K''at} \right)$$

2.40a

$$\frac{C_A}{C_{Ai}} = \frac{1}{2} \exp \left(-z \sqrt{\frac{K''''}{D_{AB}}} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{D_{AB}t}} - \sqrt{K''''t} \right) + \frac{1}{2} \exp \left(z \sqrt{\frac{K''''}{D_{AB}}} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{D_{AB}t}} + \sqrt{K''''t} \right)$$

2.40b

Mientras que la ecuación 2.41a y 2.41b es la que se utiliza cuando el sistema alcanzó el estado estacionario para el medio poroso y el medio gas-liquido respectivamente.

$$\frac{C_A}{C_{Ai}} = \exp\left(-y \sqrt{\frac{K''a}{D_{ef}}}\right) \quad 2.41a$$

$$\frac{C_A}{C_{Ai}} = \exp\left(-y \sqrt{\frac{K'''}{D_{AB}}}\right) \quad 2.41b$$

APÉNDICE 7

APÉNDICE 7A

PREPARACION DE MONOETANOLAMONA 15%P/P

Para preparar monoetanolamina 15 % P/P se requiere conocer la cantidad de MEA pura que se debe aforar, para eso se cuenta con los siguientes datos:

$$P_{H_2O} = 18 \frac{g}{gmol} \qquad P_{MEA} = 61.08 \frac{g}{gmol}$$
$$\rho_{H_2O} = 1 \frac{g}{mL} \qquad \rho_{MEA} = 1.012 \times 10^{-3} \frac{g}{mL}$$

También se conoce la siguiente formula:

$$\% \text{ Peso/Peso} = \left(\frac{P_{soluta}}{P_{soluta} + P_{solvente}} \right) 100$$

Por lo que se define a x como la cantidad de MEA que deseamos conocer, también sabemos que se va aforar en 1000mL de agua, con la densidad se calcula el $P_{solvente}$ que sería igual a 1000 g.

$$\text{Volumen} \times \rho_{H_2O} = P_{solvente}$$

$$1000mL \times 1 \frac{g}{mL} = 1000g$$

Sustituyendo este valor en la fórmula del $\% \text{ Peso/Peso}$

$$15 = \left(\frac{x}{x + 1000} \right) 100$$

$$15(x+1000) = 100x$$

$$15x + 15000 = 100x$$

$$15000 = 100x - 15x$$

$$15000 = 85x$$

$$x = 176.47 \text{ g}$$

Como la MEA con la que se cuenta es líquida se recurre al valor de la densidad para conocer el volumen que se debe utilizar.

$$x = \frac{176.47 \cancel{\text{g}}}{\left(1.012 \times 10^{-3} \frac{\cancel{\text{g}}}{\text{mL}} \right)}$$

El volumen de MEA que debemos aforar es $x = 176.46 \text{ mL}$

APENDICE 7B

PREPARACION DE HCL 3 N

$$P_{HCl} = 36.46 \frac{g}{gmol}$$

$$\rho_{HCl} = 1.184 \frac{g}{mL}$$

La fórmula para calcular la normalidad es:

$$N = \frac{\#eq - g}{L(solución)}$$

Donde sabemos que la normalidad que requerimos es 0.1 N, por lo que

$$\#eq - g = (N)L(solución) = 0.1$$

Por lo que se define a x como la cantidad de HCl que se desea saber.

$$x_{HCl} = \#eq - g \left(\text{peso molecular} \right) \frac{1eq - g}{1gmol}$$

$$x_{HCl} = 0.1eq - g \left(36.46 \frac{g}{gmol} \right) \frac{1gmol}{1eq - g}$$

La cantidad de HCL que requerimos es $x_{HCl} = 3.646g$, pero se tiene en fase liquida por lo que se utiliza la densidad para obtener el volumen que requerimos.

$$x_{HCl} = \frac{3.646g}{\left(1.184 \frac{g}{mL} \right)} = 3.07mL$$