



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**ANÁLISIS DE DIFUSIÓN Y REACCIÓN EN CATÁLISIS
TRIFÁSICA A TRAVÉS DE MÉTODOS DE PERTURBACIÓN**

TESIS presentada por:

I.Q. CARLOS ANTONIO MÁRQUEZ VERA

**A la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química como
requisito parcial para obtener el
grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

Morelia. Mich.

Abril 2010

RESUMEN**ANÁLISIS DE DIFUSIÓN Y REACCIÓN EN CATÁLISIS TRIFÁSICA A TRAVÉS DE MÉTODOS DE PERTURBACIÓN**

Por

Carlos Antonio Márquez Vera

Abril del 2010

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Horacio González Rodríguez

Dr. Miguel Ángel Morales Cabrera

Las reacciones catalíticas de transferencia entre fases han demostrado ventajas económicas en varios procesos industriales, por lo que es importante estudiar este tipo de reacciones. Sin embargo, los modelos matemáticos para este tipo de sistemas reaccionantes son complejos y difíciles de resolver analíticamente, en el presente trabajo se aplicó un método de perturbación que ha presentado resultados satisfactorios para el análisis de diferentes sistemas de difusión-reacción, además el método permite la obtención de ecuaciones explícitas para evaluar perfiles de concentración y el factor de mejora.

Se presenta el desarrollo de una solución analítica aproximada para un sistema de catálisis de transferencia entre fases en el cual interactúan una fase sólida y una líquida (SLPTC). El método de perturbación fue únicamente aplicado para el caso del estado estacionario. Se desarrollaron también las soluciones numéricas del problema, en estado transitorio y estado cuasi-estacionario donde se aplicó un método acoplado de diferencias finitas con Runge-Kutta y para el estado estacionario se empleó solamente el método de diferencias finitas con la finalidad de observar los comportamientos resultantes con la solución analítica aproximada. Se estudió el efecto del módulo de Thiele y del número de Biot másico sobre el comportamiento de las especies del proceso de SLPTC. En estado estacionario el método de perturbación reprodujo satisfactoriamente la densidad de flujo másico y el factor de mejora para cualquier número de Biot másico y para valores entre 0.001 y 50 del módulo de Thiele, presentando un error menor del 1%.

ÍNDICE

Resumen	iii
Lista de tablas	iv
Lista de figuras	iv
Agradecimientos	vii
Nomenclatura	viii
Capítulo I. Introducción	1
I.1. Procesos de Catálisis de Transferencia entre Fases	1
I. 2. Catalizadores empleados en PTC	3
I.3. Elección del catalizador en PTC	5
I.4. Clasificación de los procesos PTC	6
I.5. Mecanismos PTC	7
I. 6. Planteamiento del problema	10
I.7. Objetivos	11
I.8. Justificación	12
I.9. Hipótesis	12
Capítulo II. Marco teórico	14
II.1 Modelado en sistemas de PTC	14
II.2 Modelado de sistemas SLPTC	20
II.3. Obtención del modelo matemático para el proceso SLPTC con solubilización homogénea.	28
II.4. Modelo adimensional para el proceso SLPTC con solubilización homogénea.	32
Capítulo III. Metodología	34
III.1 Desarrollo del método de perturbación al modelo matemático del proceso SLPTC con solubilización homogénea en estado estacionario	34
Capítulo IV. Resultados y discusión	50
IV.1 Efecto de la variación del módulo de Thiele y número de Biot másico en el proceso de SLPTC con solubilización homogénea en estado transitorio	50

IV.2 Efecto de la variación del módulo de Thiele y número de Biot másico en el proceso de SLPTC con solubilización homogénea en estado cuasi-estacionario	59
IV.3 Efecto de la variación del módulo de Thiele y número de Biot másico en el proceso de SLPTC con solubilización homogénea en estado estacionario	61
IV.4 Efecto de la variación del módulo de Thiele y número de Biot másico en el proceso de SLPTC con solubilización homogénea en estado estacionario empleando un método de perturbación	65
Conclusiones	72
Bibliografía	73
Apéndices	78

LISTA DE TABLAS

Tabla I.1-1 Variantes de los sistemas PTC y aplicaciones presentadas en diversos trabajos	3
Tabla II.2.1-1 Valores de los parámetros para un sistema SLPTC con solubilización homogénea	25
Tabla II.4-1 Parámetros adimensionales empleados en el modelo para el proceso SLPTC con solubilización homogénea	30
Tabla VI.1-1 Parámetros adimensionales empleados en las simulaciones del proceso SLPTC	48

LISTA DE FIGURAS

Figura I.4-1 Clasificación de los procesos de catálisis de transferencia entre fases	6
Figura I.5.1-1 Diagrama del ciclo del proceso PTC mediante el mecanismo de extracción de Starks	7
Figura I.5.3-1 Esquema de la solubilización homogénea y heterogénea del proceso SLPTC	9
Figura I.6-1 Esquema del planteamiento del problema	11
Figura II.2.1-1 Comportamiento dinámico de las concentraciones en el proceso SLTPC	27
Figura II.3-1 Esquema del proceso SLTPC con solubilización homogénea para el modelo D	28
Figura III.1.1-1 Factor de mejora contra el número de Hatta y resistencia a la transferencia de masa en la fase gaseosa adimensional (μ) para la reacción $A+B=C+D$. La línea sólida representa la linealización de Smith, ($\diamond$) análisis VKH, ($\square$) $\mu=10$, (Δ) $\mu=2.5$, ($\times$) $\mu=1$, (+) $\mu=0.25$	35
Figura IV.1-1 Comportamiento dinámico de las concentraciones en $X = \frac{1}{2}$, $\phi^2 = 0.05$ y $Bi_m = 0.4066$	51
Figura IV.1-2 Comportamiento dinámico de las concentraciones en la película ($X = \frac{1}{2}$) $\phi^2 = 5.0$ y $Bi_m = 100$	52
Figura IV.1-3 Perfiles de concentración en la película para $\tau = 4900$ (Estado Transitorio) $\phi^2 = 0.01$ y $Bi_m = 0.4066$	53
Figura IV.1-4 Comportamiento dinámico de las concentraciones en la película ($X = \frac{1}{2}$) para MY con $Bi_m = 0.4066$ y variación del módulo de Thiele	54

Figura IV.1-5 Comportamiento dinámico de las concentraciones en la película ($X = \frac{1}{2}$) para QY con $Bi_m = 0.4066$ y variación del módulo de Thiele	55
Figura IV.1-6 Comportamiento dinámico de las concentraciones en la película ($X = \frac{1}{2}$) para RX con $Bi_m = 0.4066$ y variación del módulo de Thiele	55
Figura IV.1-7 Comportamiento dinámico de las concentraciones en la película ($X = \frac{1}{2}$) $\phi^2 = 0.05566$ y $Bi_m = 100$	56
Figura IV.1-8 Comportamiento dinámico de las concentraciones en la película ($X = \frac{1}{2}$) para MY con $Bi_m = 100$ y variación del módulo de Thiele	57
Figura IV.1-9 Comportamiento dinámico de las concentraciones en la película ($X = \frac{1}{2}$) para QY con $Bi_m = 100$ y variación del módulo de Thiele	58
Figura IV.1-10 Comportamiento dinámico de las concentraciones en la película ($X = \frac{1}{2}$) para RX con $Bi_m = 100$ y variación del módulo de Thiele	58
Figura IV.2-1 Comportamiento en estado cuasi-estacionario de las concentraciones en $X = \frac{1}{2}$, $\phi^2 = 0.05$ y $Bi_m = 0.4066$	59
Figura IV.2-2 Comportamiento en estado cuasi-estacionario de las concentraciones en la película ($x = \frac{1}{2}$) $\phi^2 = 5.0$ y $Bi_m = 100$	60
Figura IV.3-1 Perfiles de concentración para QY con $Bi_m = 0.4066$ y variación del módulo de Thiele	62
Figura IV.3-2 Perfiles de concentración para MY con $Bi_m = 0.4066$ y variación del módulo de Thiele	62
Figura IV.3-3 Perfiles de concentración para QY con $Bi_m = 100$ y variación del módulo de Thiele	64
Figura IV.3-4 Perfiles de concentración para MY con $Bi_m = 100$ y variación del módulo de Thiele	64
Figura IV.4-1 Comparativo de la densidad de flujo másico en función del número de Thiele para $Bi_m=0.4066$	67
Figura IV.4-2 Comparativo de la densidad de flujo másico en función del número de Thiele para $Bi_m=100$	67
Figura IV.4-3 Comparativo de la densidad de flujo másico en función del número de Biot másico para $\phi^2 = 0.05566$	68
Figura IV.4-4 Comparativo de números pequeños de la densidad de flujo másico en función del número de Biot másico para $\phi^2 = 0.05566$	69
Figura IV.4-5 Comportamiento del factor de mejora en función del número de Thiele con $Bi_m=0.4066$	70

Figura IV.4-6 Comportamiento del factor de mejora en función del número de Thiele con $Bi_m=100$	71
Figura IV.4-7 Comportamiento del factor de mejora en función del número de Biot másico para $\phi^2 = 0.05566$	71
Figura A.3-1 Comportamiento dinámico de las concentraciones en el proceso SLPTC en $X = \frac{1}{2}$, $\phi^2 = 0.05566$ y $Bi_m = 0.4066$	89
Figura A.4-1 Comportamiento en estado cuasi-estacionario de las concentraciones en el proceso SLPTC en $X = \frac{1}{2}$, $\phi^2 = 0.05566$ y $Bi_m = 0.4066$	92
Figura A.5-1 Perfil de concentraciones en estado estacionario para un sistema SLPTC para $\phi^2 = 0.05566$ y $Bi_m = 0.4066$	94

AGRADECIMIENTOS

Primero agradezco a Dios por permitirme llegar a este momento, en el que he concluido un trabajo que Él sabe lo que significa para mí y las situaciones que tuve que pasar para que todo quedara plasmado aquí. Gracias por darme fuerza y tranquilidad para no perder el ánimo en los momentos en que no estaba seguro de que podría terminar con bien esta travesía en mi vida.

Agradezco a mi hermano y a mi madre por ser pacientes y por brindarme su apoyo en todos los sentidos, siempre de esa manera en que las familias unidas lo hacen, pero en mi familia hay alguien a quien agradezco especialmente y que pienso en lo feliz que estaría por tocar este trabajo, sin poderlo ver pero saber que su hijo concluyó una etapa más en la vida, esa persona comenzó conmigo todo esto, pero Dios lo llamó a su presencia antes de que pudiera terminar... mi padre...

Mil gracias a esa persona que estuvo conmigo en la redacción de esta tesis, que cuando veía todo más complicado que nunca, cuando el trabajo no salía, las ideas no surgían, de pronto, su presencia en mi vida iluminó mi ser, y casi como un conjuro, toda mi vida cambió, me empujó a querer terminar, a darle toda una nueva perspectiva a mi vida, me dio ese apoyo en el alma, con el cual las personas salen cada día a esforzarse al máximo y ser felices por el simple hecho de existir, cuando se forman anhelos y esperanzas por el hecho de abrir los ojos al día siguiente y se forman sueños al dormir y al estar despiertos, cuando un fragmento escrito por Le Petit Prince: “¿Qué significa "domesticar"? -volvió a preguntar el principito- es una cosa ya olvidada -dijo el zorro-, significa "crear vínculos... "Pero si tú me domesticas, entonces tendremos necesidad el uno del otro. Tú serás para mí único en el mundo, yo seré para ti único en el mundo... Si vienes, por ejemplo, a las cuatro de la tarde; desde las tres yo empezaría a ser dichoso. Cuanto más avance la hora, más feliz me sentiré. A las cuatro me sentiré agitado e inquieto, descubriré así lo que vale la felicidad. De esta manera el principito domesticó al zorro y ahora es único en el mundo”... cobra un especial significado en la palabra AMOR... Gracias Claudia...

Gracias a mis profesores de la Maestría y a mis asesores de este trabajo, pero en especial al Dr. Miguel Ángel Morales Cabrera, quien además de ser mi asesor, ahora es mi compañero de trabajo y proyectos en la Universidad Veracruzana y un amigo.

NOMENCLATURA
Letras:

a_1	Constante de integración 1 (flux difusivo del proceso)
a_2	Constante de integración 2
A_t	Área de sección transversal
Bi_m	$Bi_m = \frac{\delta k_{sl}}{D_{MY}}$ Número de Biot másico
C_1	Constante 1 de integración de la ecuación de perturbación
C_2	Constante 2 de integración de la ecuación de perturbación
C_i	Concentración del “i” componente
$\hat{C}_i$	Concentración adimensional del “i” componente
$\bar{C}_i$	Concentración adimensional en el equilibrio del “i” componente
D_i	Difusividad del “i” componente
$\Delta \hat{C}_i$	Variable de perturbación del “i” componente
Δx	Espesor diferencial del volumen de control
GLPTC	Catálisis de transferencia entre fases gas-líquido
J_A	Densidad de flujo másico evaluado en “x”
k	Constante cinética de velocidad de reacción
K	$K = \frac{k_1}{k_{-1}}$ Constante de equilibrio de la reacción de intercambio iónico
$\bar{K}$	$\bar{K} = \frac{K}{\alpha}$
LLPTC	Catálisis de transferencia entre fases líquido-líquido
k_{sl}	Coeficiente de solubilidad de la sal sólida
MX	Producto sólido de la reacción de intercambio iónico

MY	Reactivo nucleofílico (sal cuaternaria)
q_o	Cantidad constante de carga de catalizador de transferencia entre fases (QX)
QX	Catalizador de transferencia entre fases
QY	Catalizador activado de par iónico formado en la reacción de intercambio iónico
RX	Reactivo orgánico
RY	Producto orgánico
r_x	Expresión cinética de reacción
SLPTC	Catálisis de transferencia entre fases sólido-líquido
t	Variable de tiempo
x	Variable de posición
X	$X = \frac{x}{\delta}$ Variable de posición adimensional
z	$z = \phi^2 - \phi^2 \bar{C}_{QY} + \frac{\phi^2 \bar{C}_{MY}}{\phi_1} + \frac{\phi^2 \alpha}{K \phi_1}$

Superíndices

*	Concentración de saturación
0	Valor inicial

Subíndices

ac	Fase acuosa
f	Fase fluida
i	“i” componente
L	Evaluable en la condición frontera en $X = 1$
liq	Fase líquida

org	Fase orgánica
s	Fase sólida
s/liq	Interfase sólido-líquido
0	Evaluable en la condición frontera en $X = 0$
1	Reacción de intercambio iónico verificada a la derecha
-1	Reacción de intercambio iónico verificada a la izquierda
2	Reacción orgánica

Símbolos

α	$\alpha = \frac{C_{MX}^*}{C_{MY}^*}$
β	$\beta = \frac{k_1}{k_2}$
γ	$\gamma = \frac{D_{QY}}{D_{MY}}$
δ	Espesor de la película
τ	$\tau = \frac{D_{MY}t}{\delta^2}$ Variable adimensional de tiempo
ϕ^2	$\phi^2 = \frac{\delta^2 k_1 q_0}{D_{MY}}$ Módulo de Thiele
φ_1	$\varphi_1 = \frac{D_{QY} q_0}{D_{MY} C_{MY}^*}$
φ_2	$\varphi_2 = \frac{a_1 \delta}{D_{MY} C_{MY}^*}$
φ_3	$\varphi_3 = \frac{a_2}{D_{MY} C_{MY}^*}$

$$\omega_1 \quad \omega_1 = \frac{q_0}{C_{RX}^0}$$

$$\omega_2 \quad \omega_2 = \frac{q_0}{C_{MY}^*}$$

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Existe una gran cantidad de procesos para llevar a cabo reacciones químicas a nivel industrial, dentro de estos procesos se encuentran reacciones en las cuales los reactivos que se encuentran en estado líquido presentan la característica de que son inmiscibles entre si, esta característica en ciertos procesos reactivos genera la necesidad de buscar hacer modificaciones a los procesos convencionales con la finalidad de mejorar la transferencia masa entre fases de las especies químicas que involucra la reacción. En base a esto, surge el proceso denominado catálisis de transferencia entre fases PTC por su nombre en inglés *Phase Transfer Catalysis* (Starks, 1971), el cual es un proceso que utiliza agentes catalíticos de transferencia entre fases con la finalidad de facilitar la interacción de especies contenidas en dos fases inmiscibles.

Los modelos matemáticos para este tipo de sistemas son complejos y difíciles de resolver por lo que se propone la aplicación de un método de perturbación que ha presentado resultados satisfactorios para analizar los comportamientos en los sistemas de difusión-reacción (Meldon y col., 2007) además de que permite la obtención de ecuaciones explícitas de los perfiles de concentración y propiedades globales como el factor de mejora que es una herramienta útil en el diseño de reactores para estos sistemas.

Las reacciones catalíticas de transferencia entre fases han demostrado ventajas económicas en varios procesos industriales (Halpern y Crick, 2002, Halpern, 2005) por lo que se vuelve importante hacer un estudio sobre este tipo de reacciones con la finalidad observar y entender su comportamiento para mejorar y optimizar los procesos y los equipos donde se llevan a cabo.

I.1. Procesos de Catálisis de Transferencia entre Fases

El proceso general de la PTC se basa en la dificultad que tienen algunas especies para atravesar las fronteras en los sistemas químicos y muchas de las reacciones no pueden llevarse a cabo debido a que los reactivos no pueden solubilizarse unos en otros. La dificultad más importante es hacer reaccionar un reactivo nucleofílico soluble en agua con un reactivo electrofílico orgánico insoluble en agua, tradicionalmente esto se había resuelto mediante la

adición de un solvente que fuera soluble en la fase acuosa y en la fase orgánica, por ejemplo el etanol, el cual es de naturaleza hidrofílica por su grupo hidroxilo y de naturaleza lipofílica por su grupo etilo, pero el aumento en la velocidad de transferencia de masa es mínima debida a la excesiva solvatación del nucleófilo. Alternativamente se emplearon algunos solventes apróticos no polares, pero estos solventes presentan algunas desventajas como la dificultad para poder ser conseguidos y los altos costos de recuperación del solvente para la etapa después de la reacción. Para resolver estos problemas surgió en el último cuarto del siglo pasado un método satisfactorio industrialmente el cual emplea agentes de transferencia entre fases, los cuales transfieren los aniones reactivos de la fase acuosa o sólida a la fase orgánica que es donde ocurre la reacción denominado Catálisis de Transferencia entre Fases. Se ha reportado el uso de estos agentes para la transferencia de reactivos aniónicos en algunas publicaciones desde los años 50's (Jarrouse, 1951), aunque los fundamentos del proceso PTC fueron formalmente abordados hasta la década de los 70's con varios trabajos (Makosza, 1975, Brandstrom, 1977), siendo Starks (Starks, 1971) quien da por primera vez el término de PTC a este tipo de procesos.

El proceso PTC ha sufrido variaciones de acuerdo a las necesidades de las reacciones y, con el fin de disminuir los costos de producción, se usa extensamente en la síntesis de varias sustancias químicas orgánicas en sistemas líquido- líquido y líquido-sólido. Existe en la literatura una extensa cantidad de información reciente sobre el proceso PTC. Por su naturaleza, el proceso PTC implica una serie de pasos de transferencia de masa y equilibrio en las dos reacciones principales. El no considerar correctamente los efectos de la transferencia de masa puede provocar que se cometan errores al predecir la conversión de una reacción. Las limitaciones de la transferencia de la masa y costos más altos, habían impedido su uso comercial hasta ahora, requiriendo un análisis adicional de las limitaciones a la transferencia de masa en estos sistemas complejos de tres fases. Actualmente se ha estado explorando cada vez más el uso del proceso PTC, combinado con otras técnicas como la sonoquímica, microondas, la síntesis electroorgánica, y fotoquímica. Las aplicaciones en esta área en la producción de compuestos químicos orgánicos intermediarios y finales parecen casi ilimitadas (Naik y Doraiswamy, 1997).

El proceso PTC ha sido aplicado a más de 500 procesos (Starks, 1994) en una gran variedad de industrias como agroquímicos, perfumes, saborizantes, farmacéuticos y polímeros, discutiéndose actualmente las ventajas que presentan las reacciones de tres fases en PTC sobre

los sistemas convencionales de dos fases. Desde que se usa el proceso PTC han habido variantes de este (Tabla I.1-1), por ejemplo en sistemas Líquido-Líquido-Líquido, Líquido-Sólido-Sólido.

Tabla I.1-1 Variantes de los sistemas PTC y aplicaciones presentadas en diversos trabajos.

Sistema	Reacción	Presentada por:
Líquido-Líquido-Líquido	Reacciones de oxidación: Cetonas Alcanos Síntesis simétricas	Yadav y Lande, 2005 Yadav y Naik, 2001 Dolling y col. , 1984, Bhattacharya y col., 1986, Yamashita y col., 1978
Líquido-Sólido-Sólido	Reacciones de oxidación Reacciones de alquilación	Yadav y Jadhav, 2002 Sherrington, 1980
Gas-Sólido-Líquido	Reacciones de esterificación Reacciones de isomerización Reacciones de dialquil carbonato	Angelette y col., 1983 Neumann y Sasson, 1984 Romano y col., 1980

I. 2. Catalizadores empleados en PTC

Existen varios tipos de agentes que pueden ser empleados como catalizadores en los procesos que siguen el ciclo de PTC, entre los cuales se encuentran las sales de amonio y de fósforo, poliéteres macrocíclicos, éteres macrobíclicos, poliéteres de cadena abierta (polietilen glicoles y dimetil éteres) (Yadav, 2004).

Las sales cuaternarias de amonio son las más empleadas en los procesos de PTC ya que son las que presentan mayores ventajas como costo, facilidad de manejo y disponibilidad

industrial (Naik y Doraiswamy, 1997). La sal cuaternaria de amonio es generada *in situ* y es la responsable del transporte de los reactivos hacia el sistema donde se pueden emplear sales terciarias como agentes de transferencia entre fases (Ohtani y col., 2004, Hwu y col., 1992). Algunos éteres y poliéteres cíclicos se pueden emplear como agentes de transferencia entre fases, especialmente en sistemas sólido-líquido debido a su facilidad para solubilizar cationes complejos y metálicos a través de sus correspondientes aniones al mantener su balance de carga. Sin considerar su alta efectividad y actividad como agentes de transferencia entre fases, los éteres y poliéteres no presentan ventajas importantes debido a sus altos costos y a su toxicidad. Los poliéteres de cadena abierta como los polietilenglicoles (PEG's) y su gran cantidad de derivados pueden ser empleados en los procesos de PTC (Totten y Clinton, 1988), sin embargo presentan menos actividad que los éteres o las sales cuaternarias de amonio aunque presentan un costo relativamente bajo y son ambientalmente seguros. Los PEG's son estables, fáciles de recuperar, no tóxicos y fáciles de biodegradar.

Los PEG's son muy buenos catalizadores para reacciones que involucran transferencia de iones hidroxilo en sistemas sólido-líquido en solventes orgánicos moderadamente polares, incluso en algunos casos presentan mejores resultados que los éteres. El problema que presentan los PEG's es que debido a su pobre solubilidad en agua es difícil emplearlos en sistemas líquido-líquido, sin embargo en algunas ocasiones los PEG's forman una tercera fase rica en catalizador activo de transferencia entre fases.

Se han desarrollado otros agentes de transferencia entre fases específicos para ciertas reacciones como polímeros análogos de solventes dipolares apróticos (Kondo y col., 1994) y en base de aceites (Ohtani, 2004). De la misma forma se han desarrollado algunos catalizadores de transferencia entre fases quirales basados en aminas ópticamente activas como la efedrina (Bhattacharya y col., 1986). El TDA-1 desarrollado por Rhone-Poulenc es un catalizador de transferencia entre fases efectivo y estable en condiciones altamente básicas y a elevandas temperaturas (Lavelle, 1986). Para la síntesis de polímeros y monómeros se reporta a la sal de n-alquil-4-dialquilaminopiridina como catalizador de transferencia entre fases (Brunell, 1987). Se han descrito algunos catalizadores de transferencia entre fases multi-sitio (Balakrishnan y Jayachandran, 1995) que siguen un proceso diferente al convencional como el dicloruro de diamonio para la adición de diclorobenceno al estireno. Las ventajas de estos catalizadores de

transferencia entre fases multi-sitio son su alta estabilidad bajo condiciones moderadas, su alta actividad catalítica por gramo de catalizador y la baja contaminación de sus productos. Existen trabajos relacionados a procesos que combinan el proceso de PTC con un proceso de PTC inverso (Shaffer y Kramer, 1990) para reacciones de polimerización denominado “bimecanismo PTC” donde las sales de amonio fueron usadas mediante la transferencia desde la fase acuosa a la fase orgánica mientras un ión sulfuro cíclico o acíclico como el tetrahidrotiofeno funciona como un catalizador independiente para la transferencia de la fase orgánica a la fase acuosa. Existe una gran cantidad de procesos PTC no convencionales en la literatura.

I.3. Elección del catalizador en PTC

Existen dos requerimientos básicos que se deben tomar en cuenta al momento de elegir el catalizador en los procesos de transferencia de fases (Starks y Liotta, 1978):

- El agente de transferencia entre fases debe ser catiónico y debe tener una estructura orgánica que pueda separarse en un anión nucleofílico en la fase orgánica.
- La frontera catión-anión debe ceder lo suficiente para asegurar una alta reactividad aniónica.

En el caso de las sales cuaternarias, normalmente se usan cationes altamente lipofílicos para asegurar la alta compatibilidad con la fase orgánica y una eficiente transferencia del anión como las sales cuaternarias simétricas, por ejemplo el tetra-alquilamonio. Sin embargo, es preferible utilizar sales cuaternarias asimétricas en sistemas sólido-líquido donde el catalizador tiene que tomar al anión de la superficie del sólido. En ambos casos, el catalizador debe ser catiónico con la suficiente estructura orgánica (grupos alquilo grandes) para que el par catión-anión esté dividido de forma suficiente dentro de la fase orgánica, así por ejemplo el cloruro de tetrametilamonio que es más soluble en la fase acuosa que en la fase orgánica, no es un buen agente catalítico de transferencia entre fases. En base a esto el bromuro de tetra-n-butilamonio tiene un alto coeficiente de partición en la fase orgánica debido a su alta naturaleza lipofílica. Además de la estructura del catión, es crucial la elección del anión X^- asociado al catión cuaternario, debido a que la actividad del catalizador decrece con el incremento de la tendencia de anión X^- para asociarse con el catión cuaternario. Otros factores importantes para la elección del catalizador de transferencia entre fases son su estabilidad a las condiciones de reacción, la

viabilidad para la preparación u obtención del catalizador, la facilidad para su regeneración o recuperación, su actividad y su toxicidad. Realmente no existe una guía que permita identificar cual es el mejor agente catalítico de transferencia entre fases, solo el análisis del sistema específico de reacción podrá dar una idea de cual será el agente adecuado, considerándose que probablemente los dos factores más importantes para la elección son la estabilidad y el costo.

I.4. Clasificación de los procesos PTC

En general los procesos de catálisis de transferencia entre fases pueden ser clasificados en dos grupos principales (Naik y Doraiswamy, 1997): PTC soluble y PTC insoluble. Dentro de esta clasificación, se puede subclasificar dependiendo de las fases involucradas como sistemas de reacción líquido-líquido PTC (LLPTC), gas-líquido PTC (GLPTC) y sólido-líquido PTC (SLPTC). En algunos casos el agente catalítico forma una fase separada y esta variación de PTC puede ser agrupada dentro de la PTC insoluble tradicional donde el catalizador es inmovilizado en un soporte sólido (ver Figura I.4-1). Algunas otras variaciones de los procesos PTC incluyen el PTC inverso y PTC reversible mediante un mecanismo de transferencia reversible (Halpern y col., 1985).

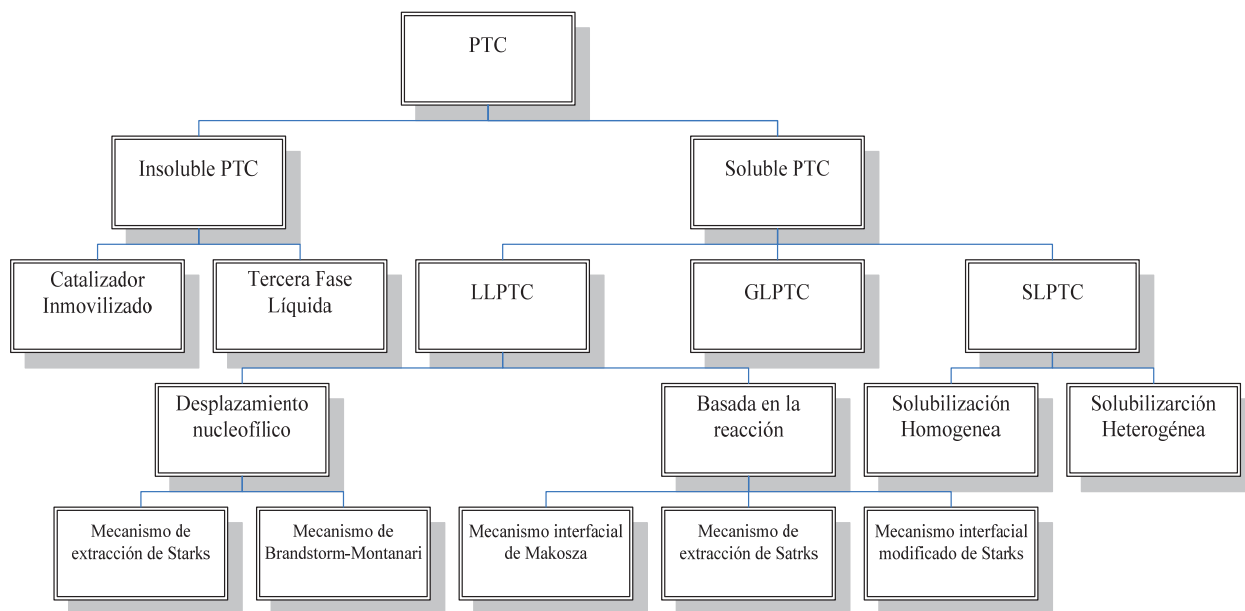


Figura I.4-1 Clasificación de los procesos de catálisis de transferencia entre fases (Naik y Doraiswamy, 1997)

I.5. Mecanismos PTC

I.5.1. Proceso LLPTC en condición neutra

Para un caso típico de un proceso LLPTC en el que se involucra una reacción de sustitución electrofílica, el catalizador de transferencia entre fases se divide entre la fase acuosa y la fase orgánica.

El mecanismo de extracción de Starks (Starks, 1990) para la reacción de sustitución electrofílica (Figura I.5.1-1), sugiere que la sal cuaternaria se debe disolver en la fase acuosa para tomar al nucleófilo y después acarrearlo como un compuesto intermediario Q^+Y^- dentro de la fase orgánica donde la reacción ocurre. Aquí la reacción de intercambio iónico entre el catalizador de transferencia entre fases y el nucleófilo ocurre en el seno de la fase acuosa, seguida por la transferencia del par formado entre el reactivo y el catalizador hacia la fase orgánica llevándose a cabo la reacción deseada.

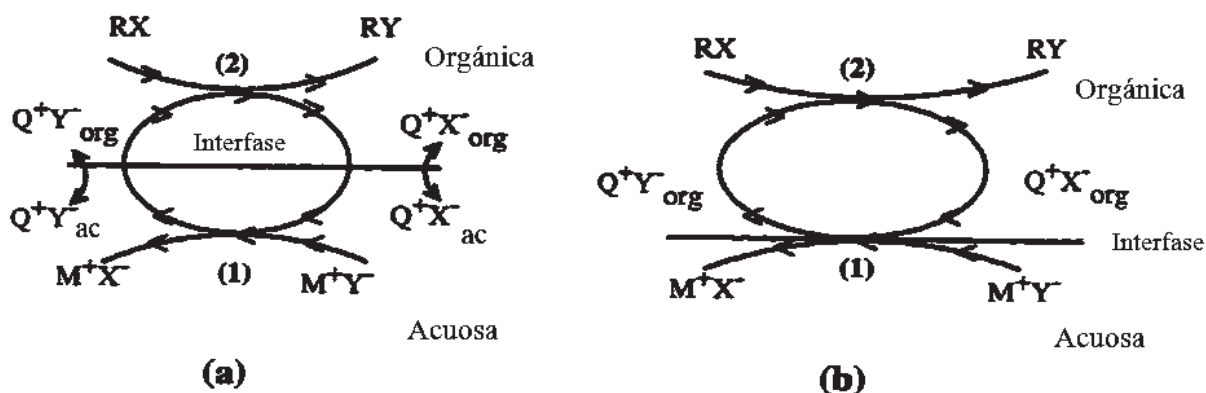


Figura I.5.1-1 Diagrama del ciclo del proceso PTC mediante el mecanismo de extracción de Starks (Starks, 1990)

Sin embargo, de acuerdo con otro mecanismo paralelo dado por Brandstrom-Montanari (Brandstrom, 1977), la disolución del catalizador en la fase acuosa no es un paso necesario, la sal cuaternaria puede ser también lipofílica y disolverse en la fase acuosa y seguir funcionando como un buen agente catalítico. En este caso, el catalizador de transferencia entre fases se encuentra únicamente en la fase orgánica y el intercambio con el anión ocurre en la interfase o muy cerca a ella. No es posible distinguir entre ambos mecanismos simplemente con el análisis de la cinética

de la reacción pero mediante el empleo de membranas líquidas (Landini y col., 1977) o mediante indicadores (Brandstrom, 1977) se puede observar que es posible el intercambio iónico del catión Q^+ insoluble en la fase acuosa a través de la interfase formada en el proceso líquido-líquido.

I.5.2. Proceso LLPTC en presencia de bases

El mecanismo que siguen estos procesos no está claro. Los sistemas de PTC en presencia de bases siguen diferentes mecanismos (Makosza, 1977, Yadav y Lande, 2006), sin embargo, se ha establecido el hecho de que en la mayoría de los casos no se involucra la transferencia de iones hidroxilo mediante el complejo intermediario de este con el catalizador Q^+OH^- , siendo este complejo altamente hidrofílico y teniendo una solubilidad limitada en la fase orgánica. Se han probado reacciones de alquilación para que empleen el intermediario Q^+OH^- estando involucrada la reacción con el sustrato orgánico en la interfase líquido-líquido (Rabinovitz y col., 1986). El mecanismo más aceptado para este proceso es el presentado por Makosza (Makosza, 1975) y fue validado experimentalmente en varios trabajos (Solaro y col., 1980, Balakrishnan y col., 1993) en reacciones de alquilación usando sistemas PTC/ OH^- . El mecanismo involucra la desprotonación del sustrato orgánico ROH en la interfase por el ión hidroxilo (presente en la fase acuosa), formando el complejo Na^+OR^- en la interfase, siendo este esencialmente insoluble en ambas fases (Makosza y Bialecka, 1977) quedando fijo en la interfase. La función del catalizador entre fases es la de dejar al anión orgánico dentro del seno de la fase orgánica como un par Q^+OR^- , liberando al complejo Na^+X^- dentro de la fase acuosa, para que por último ocurra la reacción con el sustrato orgánico $R'Y$ para formar el producto final $R'OR$.

I.5.3. Proceso SLPTC

En el proceso SLPTC la fuente del nucleófilo M^+Y^- es un sólido suspendido en la fase orgánica. Existen diversas ventajas de operación para sistemas sólido-líquido en algunas reacciones como la eliminación de la fase acuosa disminuyendo la hidratación de los pares intermediarios formados en el proceso, incrementando así la reactividad (Yadav y Naik, 2001). Así se aumenta la selectividad al operar sistemas sólido-líquido comparativamente con los sistemas líquido-líquido (fases acuosa y orgánica), como en la reacción entre el fenilacetileno con bromuro de benzoilo en presencia de CO y NaOH con TDA-1 como catalizador de transferencia entre fases y un complejo de carbonato de cobalto como co-catalizador para obtener ácido

fenilacético (Arzoumanian y col., 1986). Sin embargo, para muchas aplicaciones en síntesis orgánica no se tiene bien comprendido como ocurre el mecanismo, solo pocos estudios han reportado mecanismos o cinéticas para SLPTC. En general en un sistema SLPTC, el catalizador Q^+X^- llega a la fase sólida en donde se lleva a cabo la reacción de intercambio iónico en la superficie sólida de la sal nucleofílica o cerca a ella (o en algunos casos dentro del sólido) para formar el intermediario Q^+Y^- . A continuación ocurre la reacción de este intermediario con el sustrato orgánico RX , esta reacción se lleva a cabo en la fase orgánica únicamente. Dependiendo del lugar en donde ocurra la reacción de intercambio iónico y de la solubilidad del sólido en la fase orgánica, se han propuesto dos mecanismos generales para los procesos de SLPTC (Figura I.5.3-1), estos son la solubilización heterogénea (Melville y Goddard, 1988) y la solubilización homogénea (Naik y Doraiswamy, 1997). Se ha propuesto un mecanismo de adsorción más complejo que no ha sido bien estudiado hasta la actualidad (Yufit, 1995).

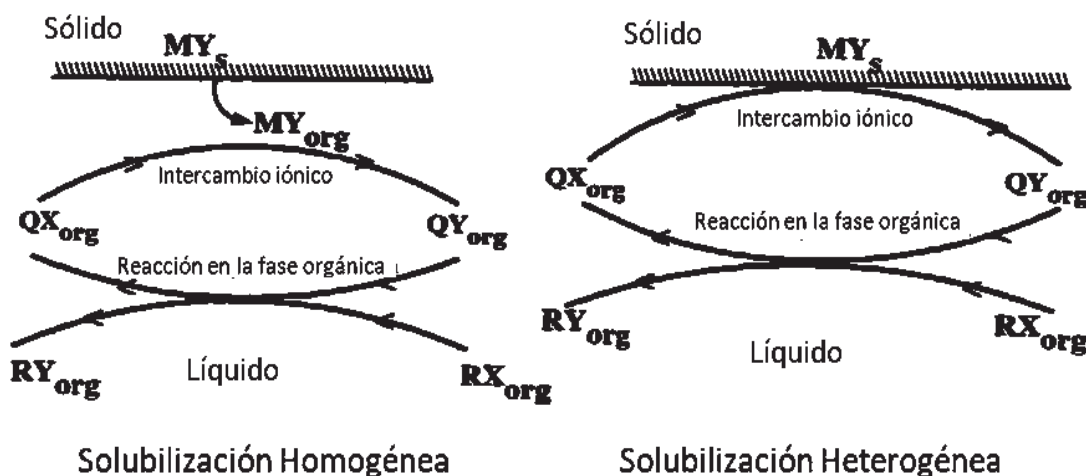


Figura I.5.3-1 Esquema de la solubilización homogénea y heterogénea del proceso SLPTC (Naik y Doraiswamy, 1997)

I.5.4. Proceso GLPTC

Las ventajas que presentan los sistemas GLPTC son la facilidad de adaptar sistemas de flujo continuo en donde los reactivos se agregan como fluidos continuamente, teniendo la variación de que el catalizador de transferencia entre fases se puede presentar como fase fluido o como un lecho soportado o un lecho fluidizado teniendo así casos de sistemas gas-líquido-sólido (GLSPTC) aunque estrictamente hablando se puede referir como un tipo de GLPTC (Tundo y

Selva, 1995), además de que se es muy sencilla la recuperación del catalizador que es cargado directamente en la fase sólida. Se obtiene una mejor selectividad en muchas reacciones comparada con la LLPTC. Existe una gran cantidad de trabajos en los que se estudian diferentes tipos de catalizadores con soportes como la zeolita reportados en la literatura (Angeletti y col., 1984, Trotta y col., 1987, Tundo y col., 1988), sin embargo no se propone un mecanismo general para GLPTC por la gran variedad de sistemas de reacción que se pueden presentar y a que difiere enormemente a los sistemas convencionales LLPTC y SLPTC.

I.6. Planteamiento del problema.

Como se observa en la figura I.6-1 el problema que aborda en el presente trabajo es la búsqueda de una forma de solución analítica aproximada (método de perturbación) más rápida en tiempo de cómputo que al mismo tiempo permita el observar algunos parámetros como el factor de mejora de procesos de catálisis de transferencia entre fases, ya que para estos problemas de reactivos inmiscibles en donde la velocidad de transferencia de masa es lenta se presentan muchas configuraciones complejas con respecto al número de fases y a las características de las mismas (sólido, líquido y gaseoso), de las cuales los modelos matemáticos conducen a soluciones numéricas de sistemas de ecuaciones diferenciales parciales no lineales como diferencias finitas, convirtiéndose así en una solución lenta que requiere algoritmos de solución largos que deben ser programados en algún lenguaje de computación, y que requieren al mismo tiempo el dominio de matemáticas complejas. Mediante la solución con el método analítico aproximado se contempla igualmente un algoritmo de solución, pero para este caso se obtendrá un método numérico mucho más sencillo en donde se busca que se cumplan alguna(s) restricciones del propio modelo, siendo así un método de búsqueda sencillo comparado con algún método de solución de ecuaciones diferenciales.

Posteriormente de la aplicación del método de perturbación se tendrá un comparativo de resultados con respecto al método numérico con la finalidad de determinar la validez de la aplicación del método analítico aproximado al variar algunos parámetros del modelo y observar cómo repercute en la solución.

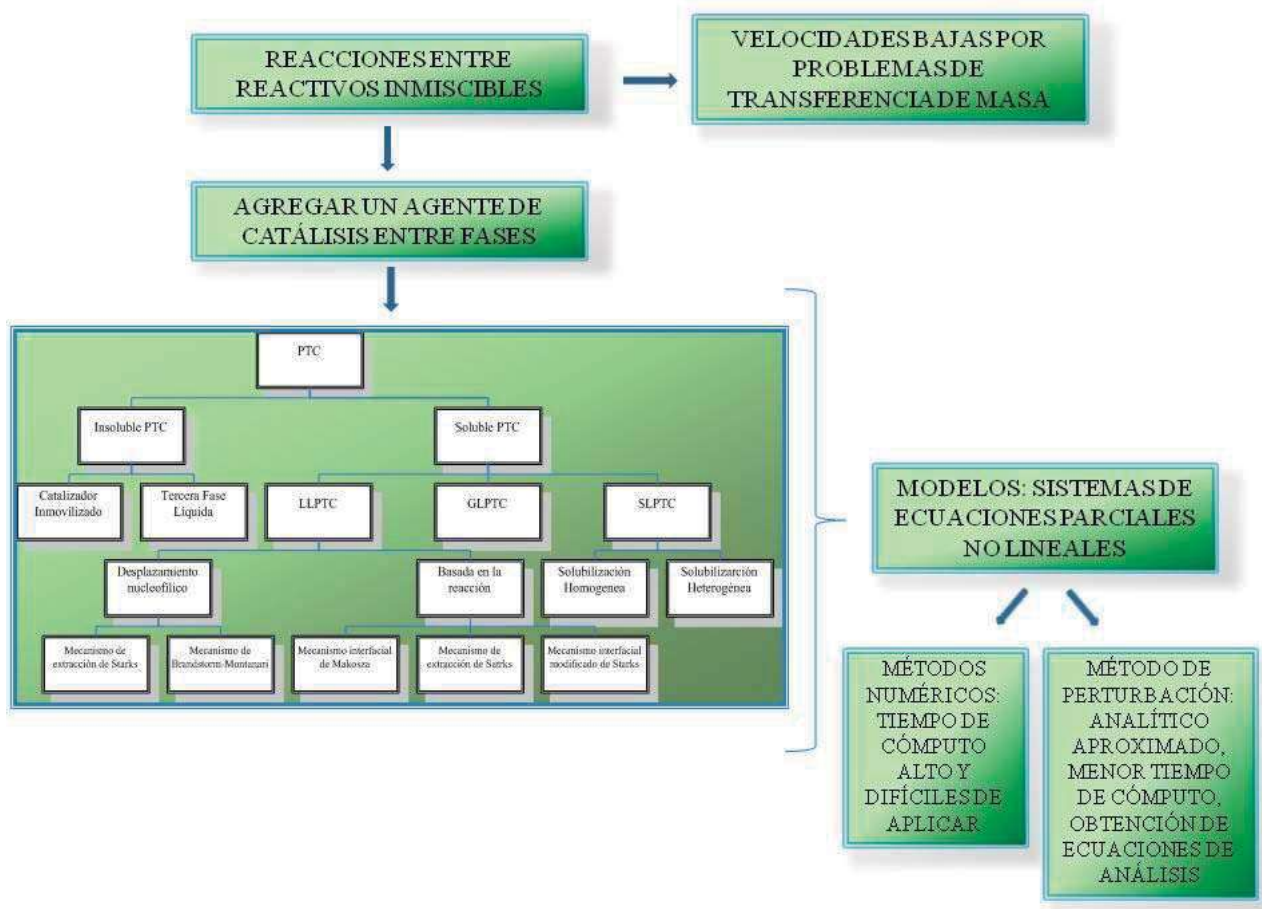


Figura I.6-1 Esquema del planteamiento del problema

I.7. Objetivos

General

Analizar la transferencia de masa con reacción en un sistema de catálisis de transferencia entre fases (PTC), en condiciones isotérmicas, desarrollando una solución aproximada mediante un método de perturbación.

Particulares

- Identificar una reacción a estudiar de la cual se tenga la información experimental de su comportamiento con los cuales comparar los resultados obtenidos en la solución aproximada.

- Emplear un método de perturbación para linealizar el término cinético de reacción de las ecuaciones de conservación.
- Analizar los efectos de la resistencia a la transferencia de masa en las interfases en el sistema PTC.
- Obtener la solución del modelo matemático mediante un método numérico.
- Realizar un programa para la evaluación de las soluciones aproximada y la exacta, respectivamente.
- Comparar las predicciones de la solución aproximada con los resultados de la solución numérica.
- Determinar bajo qué valores de número de Thiele y Biot másico los resultados son satisfactorios.

I.8. Justificación

Las reacciones catalíticas de transferencia entre fases han demostrado ventajas económicas en varios procesos industriales, por lo que se vuelve importante hacer un estudio sobre este tipo de reacciones con la finalidad observar y entender su comportamiento para mejorar y optimizar los procesos y los equipos donde se llevan a cabo. La tecnología PTC se usa en diversas aplicaciones, porque proporciona muchos beneficios importantes, principalmente relacionados a reducir los costos de fabricación de sustancias químicas orgánicas y reducir los contaminantes. Sin embargo, los modelos matemáticos para este tipo de sistemas reaccionantes son complejos y difíciles de resolver analíticamente, en el presente trabajo se aplicó un método de perturbación que ha presentado resultados satisfactorios para el análisis de diferentes sistemas de difusión-reacción, además el método permite la obtención de ecuaciones explícitas para evaluar perfiles de concentración y el factor de mejora.

I.9. Hipótesis

La predicción rápida y precisa del factor de mejora en un sistema de catálisis de transferencia entre fases, si la reacción en la fase catalizadora es reversible, puede lograrse obteniendo una solución analítica aproximada del problema difusión-reacción mediante la linealización del término de reacción no lineal aplicando un método de perturbación, ya que está basado en el hecho de que cuando la reacción es extremadamente rápida comparada con la

difusión, una reacción reversible alcanza el equilibrio localmente. Cuando la reacción es rápida pero no de forma extrema, hay pequeñas diferencias entre las concentraciones locales y las concentraciones que prevalecen localmente si se alcanza el equilibrio, esto conduce a que los errores en las predicciones de la solución aproximada sean pequeños.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

II.1 Modelado en sistemas de PTC

II.1.1 El papel de la difusión y la transferencia de masa

Para que una reacción se lleve a cabo es necesario que los reactivos entren en contacto, en otras palabras, es necesario el transporte de las especies a través de las fronteras de las fases que forman el sistema, como es el caso de los procesos de PTC. En estos sistemas, el coeficiente de transferencia de masa se usa para cuantificar la velocidad con la que una especie pasa de una fase perfectamente mezclada a otra. Mediante el concepto de resistencias en serie, el transporte interfacial es cuantificado mediante el uso de un coeficiente global de transferencia de masa, el cual es una combinación de los coeficientes locales de transferencia de masa definidos en cada fase. Por ejemplo en los sistemas LLPTC, el coeficiente global de transferencia de masa involucra las resistencias locales de la fase líquida y la fase orgánica, aunque se considera que no hay una resistencia a la transferencia de masa en sí misma en la interfase en el caso de que se consideren condiciones de equilibrio, ya que las composiciones a ambos lados de la interfase están relativamente regidas por constantes de equilibrio o coeficientes de partición.

Para reacciones heterogéneas, la difusión y la reacción pueden ocurrir en una combinación de etapas paralelas. Las interacciones de la difusión con la reacción química llegan a ser importantes cuando las velocidades relativas de reacción y difusión son del mismo orden en magnitud, por ejemplo en PTC se ha encontrado que estos procesos no solo aumentan la velocidad de reacción en reacciones lentas (cuando la etapa controlante es la velocidad de reacción) sino que también favorece a las reacciones rápidas donde la reacción ocurre parcial o completamente en la película de difusión. En las reacciones rápidas, la difusión y la reacción química ocurren simultáneamente, y la reacción principal puede ocurrir parcial o completamente en la fase orgánica (Naik y Doraiswamy, 1997).

II.1.2 Régimen de reacción

Considerando la transferencia de masa con reacción química se pueden hacer estudios para analizar la transferencia de masa sobre la reacción orgánica en los procesos PTC. Considerando que en la fase acuosa no hay resistencia a la transferencia de masa y que la reacción de intercambio iónico es muy rápida (consideraciones válidas para la mayoría de los sistemas LLPTC), se pueden clasificar las reacciones en cuatro regímenes basados en las velocidades relativas de la reacción y la transferencia de masa. Posteriormente se pueden incluir los efectos de las limitaciones de transferencia de masa en los sistemas que involucran la interfase sólido-líquido, por ejemplo cuando se considera la resistencia al transporte de QY desde la fase acuosa cuando esta se forma hasta la interfase.

Considerando que la estequiometría es 1:1 para la reacción orgánica, se especifica que la reacción de régimen 1 corresponde a cuando la etapa controlante es solo la reacción química, donde los pasos de transferencia de masa son muy rápidos y la velocidad está delimitada por la reacción orgánica, así que debido a que los pasos de transferencia de masa son muy rápidos, no existe un gradiente de concentración para QY a través de la película y toda la reacción se lleva a cabo en el seno de la fase orgánica. En el régimen 2, la concentración de Q^+Y_{org} es cero conforme todo el Q^+Y es consumido por la reacción rápida tan pronto como alcanza la fase orgánica. Por otra parte, el régimen 3 toda la reacción se lleva a cabo en la película formada entre las fases. Mientras que en los regímenes 2 y 3 la reacción ocurre dentro de la película y el resto en el seno de la fase orgánica, en el régimen 4 la reacción ocurre tan rápido que QY y RX no pueden coexistir localmente pero se conoce que estos reaccionan instantáneamente en el plano de reacción dentro de la capa límite de la frontera. La velocidad de la reacción depende de la velocidad con que Q^+Y se transporta de la interfase hasta el plano de reacción y de la velocidad con que RX se transporta desde el seno de la fase orgánica hasta el plano en el cual se lleva a cabo la reacción.

Las magnitudes relativas de las difusividades moleculares de las especies reaccionantes definen la localización del plano de reacción ubicado en $z = \delta$.

Para aplicaciones típicas de los procesos de PTC, debido a que la concentración de RX es más alta que la concentración del catalizador y que la de los intermediarios, el plano de reacción

se encuentra muy cercano a la interfase ($z = 0$) (Evans y Palmer, 1981). Esto se puede observar debido a que las concentraciones en las fronteras (en $z = 0$ y $z = \delta$) son independientes del tiempo por la acumulación o el agotamiento de las especies en el seno de las fases.

El análisis se restringe al transporte de QY desde la interfase hacia el interior de la fase orgánica y a la reacción de QY con el sustrato orgánico RX . En general, la reacción orgánica se lleva a cabo dentro de la película orgánica de la interfase o dentro del seno de líquido orgánico, debido a que la velocidad de reacción es lenta para los regímenes 1 y 2 y así se hace necesaria la intervención del catalizador de transferencia entre fases, sin embargo, este catalizador puede ser efectivo aun en presencia de velocidades de reacción relativamente altas (Melville y Yortos, 1986). Para estos casos, la velocidad de reacción es más alta que la velocidad con que se transporta QY y la reacción comienza dentro de la película de difusión que se encuentra adyacente a la interfase. Ocurren simultáneamente la difusión y la reacción dentro de la película para los regímenes 3 y 4, este caso se presenta por ejemplo en la hidrólisis alcalina para la formación de ésteres bajo condiciones de PTC con limitaciones en la transferencia de masa y reacción rápida (régimen 3), en este ejemplo la reacción se completa dentro de la película de difusión en ausencia del catalizador de transferencia entre fases. Al añadir el catalizador se encontró que cambió la localización de la reacción desde la fase acuosa hacia una ubicación dentro de la fase orgánica y que la constante de velocidad de reacción en presencia del catalizador de transferencia entre fases fue de 70 a 140 veces más grande que la constante en ausencia del catalizador (Asai y col., 1992).

II.1.3 Consideraciones generales para el modelado en procesos PTC

Un proceso típico de PTC incluye varias etapas, y de forma general se puede considerar que estas son la transferencia de masa interfacial, la reacción de intercambio iónico, y la reacción principal que ocurre en la fase orgánica denominada como reacción orgánica (Naik y Doraiswamy, 1997). La velocidad global del proceso depende de las velocidades relativas de cada una de las etapas anteriores, sin embargo en muchas ocasiones se ha considerado que la etapa controlante es la reacción orgánica dada por una expresión de primer orden o una ley de potencia (Brandstrom, 1977, Rabinovitz y col., 1986, Melville y Goddard, 1988). Donde se considera una constante de pseudo-primer orden la cual es función de la concentración del complejo intermediario del catalizador activado QY en la fase orgánica después del transporte de

masa entre las fases del sistema. Para el caso en el que el intermediario sea soluble solo en la fase orgánica (correspondiente al mecanismo de Brandstrom-Montanari), bajo la consideración de que se mantiene constante la relación del anión producto-reactivo en la fase acuosa, se obtiene una relación para la concentración del intermediario en la fase orgánica $C_{QY_{org}}$ (Ec. II.1.3-1).

$$C_{QY_{org}} = \frac{K\alpha}{K\alpha + 1} q_0 \quad (\text{II.1.3-1})$$

Donde α (Ec. II.1.3-2) es la relación entre las concentraciones del anión producto-reactivo en la fase acuosa.

$$\alpha = \frac{Y_{ac}^-}{X_{ac}^-} \quad (\text{II.1.3-2})$$

Y se establece como una constante el valor de α , solo bajo la consideración de que existe un exceso del reactivo nucleofílico. De hecho, la presencia en exceso de NaX y NaY al ser añadidos implica que se mantengan constantes sus actividades termodinámicas de los iones Na^+ , X^- y Y^- en la fase acuosa. Esto también fue estudiado por Starks (Starks y Liotta, 1978) debido a que se empleó exceso de Y^- , en este caso se observó una gran cantidad de catalizador como el producto intermediario Q^+Y^- y que se mantenía constante. En muchos de los casos, la presencia en exceso de nucleófilo asegura que la reacción de intercambio iónico ocurra de forma rápida y que el catalizador Q^+X^- sea regenerado a partir de que el intermediario Q^+Y^- se comience a formar, manteniéndose de esta forma una carga constante de catalizador. Sin embargo, en general la concentración de QY puede variar con el tiempo. Por ejemplo en un trabajo de LLPTC (Wu, 1993) mostró que no es correcto considerar que la concentración de QY se mantiene constante para reacciones lentas siempre y cuando se considere pseudo-primer orden a partir de los datos experimentales. Para los sistemas en los cuales rige la transferencia de masa, la concentración de QY varía fuertemente durante la reacción de pseudo-primer orden es totalmente equivocado considerar constantes a las concentraciones de los intermediarios. Bhattacharya (Bhattacharya, 1996) propuso que se alcanzan concentraciones en estado cuasi-estacionario para las especies en la fase orgánica solo cuando la velocidad con que llega el nucleófilo a la fase orgánica se encuentra casi exactamente balanceada con su consumo por la reacción orgánica. Cuando la velocidad de consumo es más rápida que la velocidad de transporte del intermediario QY , la

concentración en la fase orgánica disminuye drásticamente, aunque también es posible que el intermediario QY se acumule en la fase orgánica y esto dependerá de la relación que exista entre la velocidad de consumo por la reacción orgánica respecto a la velocidad de transferencia de masa en la interfase, así como también del coeficiente de partición de las especies y de sus intermediarios. De forma similar para un sistema SLPTC (Naik y Doraiswamy, 1997) mostraron que la concentración de QY varía con el tiempo si los pasos además de la velocidad de la reacción orgánica como lo son la reacción de intercambio iónico, la disolución del sólido en la fase orgánica, el transporte del intermediario, influyen en la velocidad global del proceso de difusión-reacción.

Para muchos sistemas líquido-líquido, la reacción de intercambio iónico es mucho más rápida que la reacción orgánica del orden de 8 a 12 veces (Wang y Yang, 1996) en la reacción de alquilación del 2,4,6-tribromofenol. En los casos generales, la reacción de intercambio iónico no se encuentra en equilibrio, aun cuando se considere en equilibrio, esta reacción es crucial ya que determina la concentración del catalizador de transferencia entre fases en su forma activa como Q^+Y^- . Mediante la consideración de que la extracción en equilibrio es rápida (reacción de intercambio iónico), los factores que afectan al equilibrio del intercambio iónico (como la energía de hidratación de los aniones Y^- y X^- , las constantes de solubilidad dieléctricas, la temperatura, etc.) interfieren directamente a la velocidad de la extracción en la interfase así como el transporte de las especies.

Si la cinética de ambas reacciones, la orgánica y la de intercambio iónico son consideradas como las que rigen al sistema, es decir que se considera que la velocidad de transferencia de masa es rápida, se obtienen las ecuaciones que se consideran en el mecanismo de Brandstrom-Montanari (Ecs. II.1.3-3 y II.1.3-4).

$$-\frac{dC_{RX_{org}}}{dt} = k_2 C_{Q^+Y_{org}^-} C_{RX_{org}} \quad (II.1.3-3)$$

$$-\frac{dC_{Q^+Y_{org}^-}}{dt} = k_1 C_{Q^+Y_{org}^-} C_{Y_{ac}^-} - k_{-1} C_{Q^+X_{org}^-} C_{X_{ac}^-} - k_2 C_{RX_{org}} C_{Q^+Y_{org}^-} \quad (II.1.3-4)$$

Considerando estado pseudo-estacionario para la concentración de Q^+Y^- en la fase orgánica, la ecuación se simplifica (Ec. II.1.3-5).

$$-\frac{dC_{RX_{org}}}{dt} = \frac{k_1 k_2 q_0 C_{Y_{ac}^-} C_{RX_{org}}}{k_1 C_{Y_{ac}^-} + k_{-1} C_{X_{ac}^-} + k_2 C_{RX_{org}}} \quad (\text{II.1.3-5})$$

Sin embargo, este modelo cinético no considera los pasos en la interfase y las resistencias a la transferencia de masa y simplifica al sistema como una secuencia de reacciones consecutivas-competitivas. De igual forma el mecanismo de extracción de Starks hace las mismas consideraciones, solo que en este caso el modelo se vuelve un poco más complejo debido a que se toman en cuenta la distribución de los intermediarios en ambas fases, tanto en la acuosa como en la orgánica.

Wang y Wu (1991) desarrollaron un modelo para un sistema LLPTC como una secuencia de reacciones y a través de datos experimentales consideraron una velocidad de reacción de primer orden, observaron que esta constante de pseudo-primer orden no estaba relacionada linealmente con la concentración del catalizador de transferencia entre fases. Ellos desarrollaron una expresión matemática compleja para la aparente constante de velocidad de primer orden en términos de las constantes de las reacciones de intercambio iónico y orgánica, los coeficientes de distribución de QY y QX, los módulos de Thiele para QY, la constante de disociación de QY en la fase acuosa, los volúmenes de las fase acuosa y orgánica y las cantidades de catalizador añadida. De una forma similar se estudió la reacción para la síntesis del 2,4,6-tribromofenol alquiléter (Wang y Yang, 1990) y se mostró que la concentración de QY era constante con el tiempo solo para algunos valores particulares de las relaciones molares entre la cantidad del sustrato orgánico nucleofílico y la cantidad de catalizador nucleofílico añadido. Por lo que, en general, la concentración de QY varía lentamente con el tiempo (aumenta o disminuye) o se mantiene constante dependiendo de los parámetros particulares del sistema y de las concentraciones de las especies.

A través de varias publicaciones del estudio de síntesis con aplicaciones de PTC se han reportado mecanismos de reacción complejos. Se remarca la importancia de la convección, difusión y de la reacción en sistemas PTC (Melville y Goddard, 1990) estableciendo el análisis de parámetros adimensionales como los números de Damköhler y Peclet.

II.2 Modelado de sistemas SLPTC

Dentro de las formas en que se lleva a cabo un proceso PTC, se encuentra el proceso en el cual uno de los reactivos se encuentra en fase sólida y el otro en fase líquida SLPTC y se genera una tercera fase líquida conteniendo altas concentraciones de catalizador de transferencia entre fases (Naik y Doraiswamy, 1997). Los modelos generados para este tipo de sistemas son complicados de resolver por técnicas numéricas por lo que se presenta la situación de buscar alguna técnica analítica que permita la solución del sistema de ecuaciones de una forma más rápida computacionalmente y además que a partir del este método se encuentren expresiones explícitas para la determinación del factor de mejora de estos sistemas.

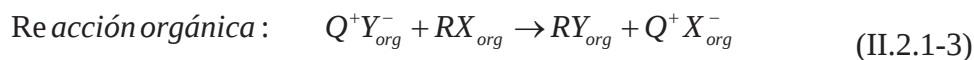
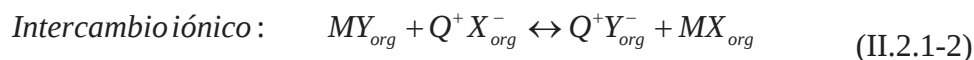
La secuencia de reacción (Ecs. II.2-1 y II.2-2) para este sistema involucra una reacción de intercambio iónico en la interfase o en la fase sólido/líquido entre el reactivo sólido y el catalizador produciendo un reactivo intermediario que a su vez reacciona con el reactivo líquido para generar el producto deseado.



En SLPTC, la fuente del nucleófilo M^+Y^- se encuentra en fase sólida suspendida en la fase orgánica. En general, el catalizador Q^+X^- se aproxima a la superficie del sólido en donde se lleva a cabo el intercambio iónico con la sal nucleofílica sólida en la superficie o cerca de ella (en algunos casos dentro del sólido), seguido de la reacción del intermediario Q^+Y^- formado con el sustrato orgánico RX . La reacción orgánica se lleva a cabo únicamente en la fase líquida. Dependiendo de la localización y del mecanismo de la reacción de intercambio iónico, además de la solubilidad del sólido en la fase orgánica, se consideran dos mecanismos para SLPTC, siendo estos la solubilización homogénea y la solubilización heterogénea.

II.2.1 Solubilización homogénea

La solubilización homogénea requiere que el nucleófilo sólido tenga una solubilidad finita (aunque sea baja) en la fase orgánica e involucra la disolución de la sal inorgánica en la fase orgánica, seguida por la reacción de intercambio iónico entre el catalizador de transferencia entre fases con el nucleófilo disuelto MY en la fase líquida (Ecs. II.2.1-1, II.2.1-2 y II.2.1-3).



El catalizador no interactúa con la superficie del sólido directamente pero intercambia el anión con el $M^+ Y^-$ disuelto en la fase orgánica, y el catalizador acarrea a este ión Y^- dentro de la fase orgánica mediante la formación del intermediario formado del catalizador activado $Q^+ Y^-$. Así, el mecanismo no representa una actividad de transferencia interfacial por el catalizador en el sentido estricto del término, ya que el catalizador no transfiere especies aniónicas de una fase a otra, aunque es un proceso que se combina con la disolución de MY en la fase orgánica, por lo que la sal disuelta ya se encuentra en la fase orgánica. El catalizador solo incrementa el flux de MY dentro de la fase orgánica debido a que se incrementan los gradientes de concentración a través de la película entre el sólido y sus alrededores. Debido a la reacción que se establece entre MY_{org} y $Q^+ X_{org}^-$ se incrementa la fuerza impulsora para la disolución del sólido. Posteriormente se lleva a cabo la activación del anión, por ejemplo se observa que la actividad de $Q^+ Y_{org}^-$ aumenta en comparación del sólido disuelto MY_{org} . El anión activado Y^- combinado con el catalizador muestra una actividad mayor que cuando se encuentra combinado en la sal inorgánica (Naik y Doraiswamy, 1997). La solubilización homogénea ocurre especialmente en los casos en los que la sal nucleofílica tiene una solubilidad finita en la fase orgánica y en los casos en los que el catalizador de transferencia entre fases no puede acercarse directamente a la superficie de la sal sólida y necesariamente debe combinarse con la sal disuelta MY para formar el intermediario activado $Q^+ Y^-$.

En la solubilización homogénea, a reserva de que el sólido sea soluble muy lentamente o insoluble en la fase orgánica (en el caso de que sea muy lenta o que la reacción no ocurra en ausencia del catalizador de transferencia entre fases), el paso de disolución puede afectar a la velocidad global de proceso PTC además de los pasos convencionales de intercambio iónico, reacción orgánica y los pasos de transferencia de masa. En los procesos líquido-líquido, normalmente se considera que la reacción de intercambio iónico es mucho más rápida que la reacción orgánica o que los pasos de la transferencia de masa, esto se puede considerar en el caso de solubilización homogénea la cual involucra que la reacción de intercambio iónico ocurre en la fase líquida orgánica. Sin embargo, en la solubilización heterogénea el paso de intercambio iónico puede ser el paso más lento de todo el proceso. Por ejemplo, hay casos en los que el producto MX se deposita sobre el reactivo sólido MY y puede dificultar la accesibilidad de los iones del catalizador en la superficie de la sal, disminuyendo de esta forma la velocidad de la reacción de intercambio iónico. Así, en los procesos SLPTC en ocasiones en las que se presenta solubilización heterogénea, la reacción de intercambio iónica no alcanza el equilibrio mientras que en los sistemas LLPTC se puede considerar sin ninguna restricción el equilibrio de la reacción de intercambio iónico. El estado de equilibrio de la reacción de intercambio iónico en los sistemas SLPTC está gobernado por la energía estructural de los cristales, mientras que en los sistemas LLPTC, el equilibrio de la reacción de intercambio iónico es afectado por la energía de hidratación y solvatación de los aniones (X^- y Y^-) en la fase orgánica.

Naik y Doraiswamy (1997), presentan 4 modelos (modelos A,B,C y D) para el proceso de solubilización homogénea en SLPTC. Consideran diferentes mecanismos y diferentes pasos para la construcción de sus modelos, siendo el modelo D el modelo que involucra todos los pasos de la solubilización homogénea (disolución del sólido, intercambio iónico, transferencia del intermediario del catalizador activado y la reacción orgánica). En muchos de los procesos LLPTC el paso de intercambio iónico es de 10 a 15 veces más rápido que la reacción orgánica (Naik y Doraiswamy, 1997), pero para un modelo general de un sistema SLPTC es necesario considerar que el paso de intercambio iónico es una etapa limitante probable.

Se considera operación isotérmica en todos los modelos y las difusividades de las especies se consideran como independientes de la concentración. Se añade una cantidad de catalizador de transferencia entre fases QX al inicio del proceso según el balance del catalizador (Ec. II.2.1-4).

$$C_{QX_{org}} = q_o - C_{QY_{org}} \quad (\text{II.2.1-4})$$

Donde q_o es la cantidad inicial del ión formada por el catalizador QX, y esto se considera para todos los modelos.

El modelo más simple que es posible considerar (modelo A) es que solo la reacción orgánica es la etapa controlante (régimen 1 donde solo la etapa de reacción controla al sistema), se considera que la reacción de intercambio iónico está en equilibrio y que la disolución del sólido y los pasos de transferencia de masa son muy rápidos en comparación a la reacción orgánica. Debido a que la disolución del sólido es muy rápida, las concentraciones de MY y MX se representan como sus concentraciones a niveles de solubilidad en el equilibrio C^*_{MYorg} y C^*_{MXorg} en la fase orgánica.

A partir de la consideración de que se alcanza el equilibrio, las concentraciones de las especies en la fase orgánica se pueden considerar como constantes (Ec. II.2.1-5).

$$C_{QY_{org}} = \frac{Kq_o}{K + \alpha} C_{QX_{org}} = q_o - C_{QY_{org}} = \frac{\alpha q_o}{K + \alpha} \quad (\text{II.2.1-5})$$

Recordando que α es la relación entre las concentraciones de los aniones de los intermediarios. Bajo estas simplificaciones, se puede considerar una velocidad de reacción de pseudo-primer orden, con una constante de velocidad dependiente de la concentración del catalizador de transferencia entre fases.

El modelo B toma en cuenta la reacción de intercambio iónico además de la reacción orgánica como una etapa que puede afectar a la velocidad global del proceso SLPTC, pero mantiene que la disolución y la transferencia de masa son rápidas. Las dos reacciones establecen la etapa controlante (régimen 1). En este caso la cinética de la reacción de intercambio iónico es explícita y está escrita en base a que la concentración de QY varía con el tiempo.

El modelo C considera que la disolución contribuye a la velocidad global del proceso SLPTC. En este caso, la concentración de MY no es más alta que su concentración de saturación en la fase orgánica por lo que se encuentra en un valor finito C_{MYorg} . La velocidad de disolución está gobernada por una simple expresión de velocidad de disolución $k_{sl}a_p (C^*_{MYorg} - C_{MYorg})$, donde a_p es el área interfacial por unidad de volumen de la fase líquida, la cual varía con la

reacción en la que el sólido se consume. Así, se puede escribir una ecuación para la variación de a_p con el tiempo mediante una relación de la cantidad de sólido consumido por la conversión de RX . Las dos reacciones se llevan a cabo en el seno de la fase líquida orgánica, aunque se puede considerar que la reacción de intercambio iónico obedece a los regímenes 1 ó 2 y que la reacción orgánica obedece al régimen 1. El transporte de la especie entre el seno del líquido y la película se consideran rápidos. Naik y Doraiswamy (1997) obtuvieron soluciones para diferentes relaciones de reactivos sólido y líquido observando la dependencia del parámetro a_p con la cantidad de reactivo sólido agregado, y consideraron que la ecuación para la variación este parámetro no es importante en función del tiempo.

Por último, el modelo D incorpora los efectos del transporte de Q^+Y entre la película y el seno de la fase líquida orgánica. Para la reacción de intercambio iónico, normalmente se considera que es más rápida que la reacción orgánica, por lo que se considera que la reacción de intercambio iónico ocurre completamente dentro de la película (régimen 3), mientras que la reacción orgánica puede obedecer a los regímenes 1,2 ó 3. En el régimen 2 el transporte de Q^+Y desde la superficie cercana del sólido (en la fase líquida) hacia el interior del seno de la fase orgánica (donde ocurre la reacción) afecta a la velocidad de reacción global del sistema SLPTC. Cuando la reacción orgánica es rápida (régimen 3), ocurre simultáneamente con la difusión de Q^+Y dentro de la película misma. Se desarrollaron las ecuaciones para el régimen 3 y el análisis de la reacción orgánica sin considerar agotamiento del reactivo de la fase líquida orgánica RX dentro de la película (Doraiswamy y Sharma, 1984). La concentración de MX es su concentración de saturación a todos los valores del tiempo, manteniéndose constante, sin embargo, MX suele ser una sal inorgánica que tiene una solubilidad muy baja en el solvente orgánico (llegando a ser de 0.0005 g/mol/litro). El tiempo que se requiere para alcanzar las concentraciones de saturación es muy pequeño y por practicidad se puede considerar que la concentración de MX es constante e igual a su concentración de saturación en cualquier momento del proceso.

Considerando las ecuaciones relevantes dadas por Naik y Doraiswamy (1997) (Ecs. de II.2.1-6 a II.2.1-13)

$$\frac{\partial C_{QY_{org}}}{\partial t} = D_{QY} \frac{\partial^2 C_{QY_{org}}}{\partial x^2} - k_2 C_{RX_{org}} C_{QY_{org}} + k_1 C_{MY_f} C_{QX_{org}} - k_{-1} C_{MX_f} C_{QY_{org}} \quad (II.2.1-6)$$

$$\frac{dC_{RX_{org}}}{dt} = -k_2 C_{RX_{org}} C_{QY_{org}} \quad (II.2.1-7)$$

$$\frac{\partial C_{MY_f}}{\partial t} = D_{MY} \frac{\partial^2 C_{MY_f}}{\partial x^2} - k_1 C_{MY_f} C_{QX_{or}} + k_{-1} C_{MX_f} C_{QY_{org}} \quad (II.2.1-8)$$

Con las condiciones iniciales:

$$t = 0, \quad C_{RX_{org}} = C_{RX_o}^0, \quad C_{MY_f} = 0, \quad C_{QY_{org}} = 0 \quad (II.2.1-9)$$

Y con las condiciones de frontera:

$$x = 0, \quad D_{MY} \frac{dC_{MY_f}}{dx} = -k_{sl} C_{MY_{org}}^* \quad (II.2.1-10)$$

$$x = \delta, \quad C_{MY_f} = 0 \quad (II.2.1-11)$$

$$x = 0, \quad \frac{dC_{QY_{org}}}{dx} = 0 \quad (II.2.1-12)$$

La condición frontera en $x = \delta$ para C_{QY_o} define el régimen de la reacción orgánica. Para el caso del régimen 3 de la reacción orgánica, la condición frontera es:

$$x = \delta, \quad \frac{dC_{QY_{org}}}{dx} = 0 \quad (II.2.1-13)$$

Adimensionalizando e introduciendo los números de Thiele y Biot másico (Ecs. II.2.1-14 y II.2.1-15) para los balances de materia se tienen las ecuaciones de II.2.1-16 a II.2.1-23).

$$\phi^2 = \frac{\delta^2 k_1 q_0}{D_{MY}} \quad (II.2.1-14)$$

$$Bi_m = \frac{\delta k_{sl}}{D_{MY}} \quad (II.2.1-15)$$

$$\frac{\partial \hat{C}_{QY_{org}}}{\partial \tau} = \gamma \frac{\partial^2 \hat{C}_{QY_{org}}}{\partial X^2} - \frac{\phi^2}{\omega_1 \beta} \hat{C}_{RX_{org}} \hat{C}_{QY_{org}} + \frac{\phi^2}{\omega_2} \hat{C}_{MY_f} (1 - \hat{C}_{QY_{org}}) - \frac{\phi^2 \alpha}{K \omega_2} \hat{C}_{QY_{org}} \quad (II.2.1-16)$$

$$\frac{d\hat{C}_{RX_{org}}}{d\tau} = -\frac{\phi^2}{\beta} \hat{C}_{RX_{org}} \hat{C}_{QY_{org}} \quad (\text{II.2.1-17})$$

$$\frac{\partial \hat{C}_{MY_f}}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \hat{C}_{MY_f}}{\partial X^2} - \phi^2 \hat{C}_{MY_f} (1 - \hat{C}_{QY_{org}}) + \frac{\phi^2 \alpha}{K} \hat{C}_{QY_{org}} \quad (\text{II.2.1-18})$$

Con las siguientes condiciones iniciales:

$$\tau = 0, \quad \hat{C}_{RX_o} = 1, \quad \hat{C}_{MY_f} = 0, \quad \hat{C}_{QY_o} = 0 \quad (\text{II.2.1-19})$$

Y con las siguientes condiciones de frontera:

$$X = 0, \quad \frac{d\hat{C}_{MY_f}}{dX} = -Bi_m \quad (\text{II.2.1-20})$$

$$X = 1, \quad \hat{C}_{MY_f} = 0 \quad (\text{II.2.1-21})$$

$$X = 0, \quad \frac{d\hat{C}_{QY_{org}}}{dX} = 0 \quad (\text{II.2.1-22})$$

$$X = 1, \quad \frac{d\hat{C}_{QY_{org}}}{dX} = 0 \quad (\text{II.2.1-23})$$

Este sistema de ecuaciones parciales fue resuelto mediante un método acoplado de colocación ortogonal con un esquema de extrapolación retroalimentada denominado VODE (Solucionador de ecuaciones diferenciales ordinarias con coeficientes variables) con la implementación de coeficientes de correlación.

Para las simulaciones reportadas para el sistema SLPTC bajo solubilización homogénea y con el modelo D en régimen 3 para las dos reacciones, Naik y Doraiswamy (1997) reportan valores típicos de estos sistemas (Tabla II.2.1-1).

Tabla II.2.1-1 Valores de los parámetros para un sistema SLPTC con solubilización homogénea (Naik y Doraiswamy, 1997)

Variable	Valor	Variable	Valor
k_1	$16.7 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}/\text{seg}$	k_{-1}	$1.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}/\text{seg}$
k_2	$3.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}/\text{seg}$	k_{sl}	$1.22 \times 10^{-5} \text{ m}/\text{seg}$
δ	$100 \text{ } \mu\text{m}$	ω_s	$0.25 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3 \text{ de liq}$
ρ	$2.2 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$	R^0	$500 \text{ } \mu\text{m}$
D_{MY}	$3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{seg}$	D_{QY}	$1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{seg}$
C^*_{MY}	$0.05 \times 10^3 \text{ mol}/\text{m}^3$	C^*_{MX}	$0.0005 \times 10^3 \text{ mol}/\text{m}^3$
q_0	$0.1 \times 10^3 \text{ mol}/\text{m}^3$	C^0_{RX}	$2.0 \times 10^3 \text{ mol}/\text{m}^3$

Naik y Doraiswamy (1997) reportan los perfiles para las concentraciones (Figura II.2.1-1).

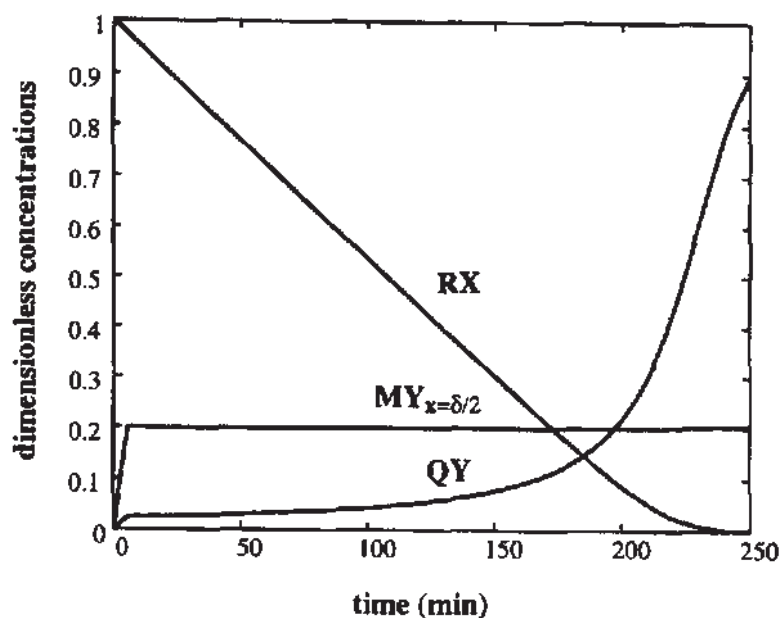


Figura II.2.1-1 Comportamiento dinámico de las concentraciones en el proceso SLTPC (Naik y Doraiswamy, 1997)

II.3. Obtención del modelo matemático para el proceso SLPTC con solubilización homogénea.

Partiendo del esquema para el proceso de SLPTC con solubilización homogénea (Figura II.3-1), se define un balance de materia general para todas las especies que intervienen en el proceso.

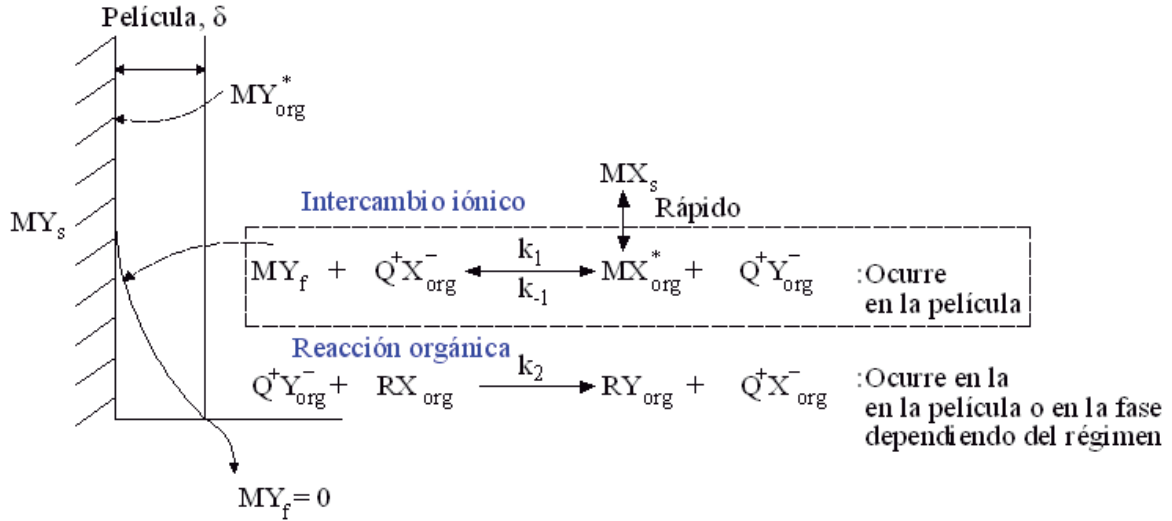


Figura II.3-1 Esquema del proceso SLTPC con solubilización homogénea para el modelo D (Naik y Doraiswamy, 1997)

Aplicando un balance de materia general se obtiene la ecuación II.3-1.

$$A_t \Delta x \frac{\partial C_A}{\partial t} = J_A|_x A_t - J_A|_{x+\Delta x} A_t - r_x A_t \Delta x \quad (II.3-1)$$

Dividiendo entre el elemento diferencial de volumen $A_t \Delta x$ se tiene la ecuación II.3-2.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{J_A|_x - J_A|_{x+\Delta x}}{\Delta x} - r_x \quad (II.3-2)$$

Reacomodando la expresión anterior se llega a la ecuación II.3-3.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = - \frac{J_A|_{x+\Delta x} - J_A|_x}{\Delta x} - r_x \quad (II.3-3)$$

Aplicando el concepto de derivada a la expresión anterior, resulta la ecuación II.3-4.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial J_A}{\partial x} - r_x \quad (\text{II.3-4})$$

Introduciendo la Ley de Fick (Ec. II.3-5) al balance de materia (Ec. II.3-4) se obtiene la ecuación II.3-6.

$$J_A = -D_A \frac{dC_A}{dx} \quad (\text{II.3-5})$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - r_x \quad (\text{II.3-6})$$

Aplicando este balance general para las especies a estudiar en el proceso SLPTC, siendo estas especies *QY*, *MY* y *RX* con sus respectivas condiciones de frontera e iniciales (Ecs. de II.3-7 a II.3-16).

Bance de materia para *MY*:

$$\frac{\partial C_{MY}}{\partial t} = D_{MY} \frac{\partial^2 C_{MY}}{\partial x^2} - k_1 C_{MY} C_{QX} + k_{-1} C_{MX} C_{QY} \quad (\text{II.3-7})$$

Analizando las condiciones de frontera para el sistema en función de la concentración de *MY*, del lado izquierdo se establece la dilución de la sal sólida *MY* en la fase líquida orgánica, para este límite se establece una ley de dilución simple, la cual alcanza una concentración máxima a la concentración de saturación del sólido, y debido a que el sistema de reacción a establecer obedece al régimen 3 donde la reacción se lleva a cabo en la película formada entre las fases, la reacción de *MY* comienza desde la interfase sólido-líquido por lo que la densidad de flujo de materia en ese punto es dado por la fuerza impulsora del gradiente de concentración entre la concentración de saturación, que es la concentración en la superficie del sólido, y la concentración de la especie en la fase fluida. El cambio de esta condición frontera permite una mejor observación del efecto que tienen las resistencias a la transferencia de masa externas para *MY* ya que se considera la diferencia de concentración de la especie con respecto a su concentración límite de solubilidad. Del lado derecho del sistema se tiene que la reacción de intercambio iónico ocurre en todo el espesor de la película, por lo que del lado del seno de la fase

orgánica solo puede ocurrir, bajo el régimen de reacción, la reacción orgánica, teniendo así que la concentración de esta especie se agota a lo largo de la película hasta llegar al valor de cero, en base a esto se establecen las siguientes condiciones:

$$x = 0, D_{MY} \frac{dC_{MY_f}}{dx} = k_{sl} (C_{MY}^* - C_{MY_f}) \quad (II.3-8)$$

$$x = \delta, C_{MY_f} = 0 \quad (II.3-9)$$

Al inicio del proceso, debido a que la reacción de intercambio iónico solo ocurre entre el reactivo disuelto en la película y se considerará al proceso de dilución como una etapa del proceso, la concentración de MY será su concentración inicial disuelta MY_f .

$$t = 0, C_{MY_f} = 0 \quad (II.3-10)$$

Balance de materia para QY :

$$\frac{\partial C_{QY}}{\partial t} = D_{QY} \frac{\partial^2 C_{QY}}{\partial x^2} - k_2 C_{RX} C_{QY} + k_1 C_{MY_f} C_{QX} - k_{-1} C_{MX_f} C_{QY} \quad (II.3-11)$$

En el balance de QY se introducen las dos reacciones. Para establecer las condiciones de frontera se considera para el lado izquierdo del sistema que QY no reacciona ni penetra dentro del sólido MY , por lo que la variación con respecto de la posición del lado izquierdo es igual a cero. Del lado derecho del sistema, la condición de frontera establecerá el régimen de la reacción orgánica. Si se considera que la reacción orgánica solo se lleva a cabo dentro de la película, QY no podrá existir en la fase orgánica por lo que su densidad de flujo másico será igual a cero en el lado derecho de la frontera, sin embargo, si la reacción es muy rápida que RX y QY no pudieran coexistir en la película, se conocería la concentración de QY en la frontera y sería igual a cero. En otro caso posible, se tendría que si la velocidad de reacción orgánica fuera muy lenta en comparación a la reacción de intercambio iónica, se acumularía QY en la película y comenzaría a reaccionar en la frontera derecha, por lo que la condición sería que la densidad de flujo másico es proporcional a la velocidad de desaparición debida a la reacción orgánica que solo ocurre en la frontera. En base al régimen 3, en el cual la reacción orgánica ocurre en su totalidad en la película formada entre las fases, se tiene que:

$$x = 0, \frac{dC_{QY}}{dx} = 0 \quad (\text{II.3-12})$$

$$x = \delta, \frac{dC_{QY}}{dx} = 0 \quad (\text{II.3-13})$$

Al inicio del proceso, debido a que QY no se ha producido por ser el producto de la reacción de intercambio iónico:

$$t = 0, \quad C_{QY} = 0 \quad (\text{II.3-14})$$

En base a la definición de un proceso de catálisis de transferencia entre fases, el sustrato orgánico RX reacciona con el intermediario QY , la reacción con el sólido es muy lenta y presenta altas resistencias a la transferencia de masa, por lo que el catalizador QX es el agente que se encarga de transferirse hasta la superficie del sólido para intercambiar un anión con el nucleófilo sólido generando así el catalizador activado, y este posteriormente reacciona con el sustrato, con lo que éste sustrato RX ya no debe transferirse hasta el reactivo sólido MY para reaccionar, debido a eso solo presenta término de acumulación y reacción, el término de transferencia de masa no es considerado para su balance de materia.

Balance para RX :

$$\frac{dC_{RX}}{dt} = -k_2 C_{RX} C_{QY} \quad (\text{II.3-15})$$

Al inicio de la reacción, el sustrato orgánico RX tiene una concentración inicial, por lo que la condición se establece como:

$$t = 0, \quad C_{RX} = C_{RX}^0 \quad (\text{II.3-16})$$

II.4. Modelo adimensional para el proceso SLPTC con solubilización homogénea.

Tabla II.4-1 Parámetros adimensionales empleados en el modelo para el proceso SLPTC con solubilización homogénea

Variable	Definición	Variable	Definición
α	$\alpha = \frac{C_{MX}^*}{C_{MY}^*}$	τ	$\tau = \frac{D_{MY}t}{\delta^2}$
β	$\beta = \frac{k_1}{k_2}$	ϕ^2	$\phi^2 = \frac{\delta^2 k_1 q_0}{D_{MY}}$
Bi_m	$Bi_m = \frac{\delta k_{sl}}{D_{MY}}$	ω_1	$\omega_1 = \frac{q_0}{C_{RX}^0}$
γ	$\gamma = \frac{D_{QY}}{D_{MY}}$	ω_2	$\omega_2 = \frac{q_0}{C_{MY}^*}$
K	$K = \frac{k_1}{k_{-1}}$	X	$X = \frac{x}{\delta}$

Al obtener el modelo adimensional del procesos SLPTC se encuentran las ecuaciones de II.4-1 a II.4-10.

$$\frac{\partial \hat{C}_{MY}}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \hat{C}_{MY}}{\partial X^2} - \phi^2 \hat{C}_{MY} (1 - \hat{C}_{QY}) + \frac{\phi^2 \alpha}{K} \hat{C}_{QY} \quad (\text{II.4-1})$$

$$X = 0, \quad \frac{d\hat{C}_{MY_f}}{dX} = Bi_m (1 - \hat{C}_{MY}) \quad (\text{II.4-2})$$

$$X = 1, \quad \hat{C}_{MY} = 0 \quad (\text{II.4-3})$$

$$\tau = 0, \quad \hat{C}_{MY} = 0 \quad (\text{II.4-4})$$

$$\frac{\partial \hat{C}_{QY}}{\partial \tau} = \gamma \frac{\partial^2 \hat{C}_{QY}}{\partial X^2} - \frac{\phi^2}{\beta \omega_1} \hat{C}_{RX} \hat{C}_{QY} + \frac{\phi^2}{\omega_2} \hat{C}_{MY} (1 - \hat{C}_{QY}) - \frac{\phi^2 \alpha}{K \omega_2} \hat{C}_{QY} \quad (\text{II.4-5})$$

$$X = 0, \frac{d\hat{C}_{QY}}{dX} = 0 \quad (\text{II.4-6})$$

$$X = 1, \frac{d\hat{C}_{QY}}{dX} = 0 \quad (\text{II.4-7})$$

$$\tau = 0, \quad \hat{C}_{QY} = 0 \quad (\text{II.4-8})$$

$$\frac{d\hat{C}_{RX}}{d\tau} = -\frac{\phi^2}{\beta} \hat{C}_{RX} \hat{C}_{QY} \quad (\text{II.4-9})$$

$$\tau = 0, \quad \hat{C}_{RX} = 1 \quad (\text{II.4-10})$$

Para consultar el procedimiento seguido para la obtención del modelo matemático adimensional se puede recurrir al Apéndice 2.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

III.1 Desarrollo del método de perturbación al modelo matemático del proceso SLPTC con solubilización homogénea en estado estacionario

III.1.1 Descripción del método de perturbación

El método de perturbación ha sido empleado para resolver problemas de difusión-reacción satisfactoriamente (Meldon y col., 2007) y el método consiste en obtener la mayor cantidad de ecuaciones y relaciones matemáticas posibles a partir de las expresiones de equilibrio de las reacciones involucradas en el sistema, las relaciones estequiométricas o soluciones de las ecuaciones integradas en función de sus constantes de integración. El modelo matemático debe estar en estado estacionario y de forma adimensional para poder encontrar las soluciones adecuadas para las concentraciones, ya que establecer parámetros de búsqueda entre cero u uno facilita enormemente la aplicación del método.

A continuación se aplica un cambio de variable de la forma $A = \tilde{A} + \Delta A$ a las variables de la o las ecuaciones que estén en el modelo matemático con la finalidad de linealizar los términos no lineales y de generar ecuaciones diferenciales que tengan solución analítica. En el cambio de variable, el término $\tilde{A}$ se refiere a las concentraciones en equilibrio locales mientras que el término ΔA se refiere a una perturbación producida por el cambio de concentración a lo largo de la película formada entre las fases del sistema.

Se expande el término diferencial en términos de la posición empleando el cambio de variable (Ec. III.1.1-1)

$$\frac{d^2 A}{dx^2} = \frac{d^2 \tilde{A}}{dx^2} + \frac{d^2 \Delta A}{dx^2} \quad (\text{III.1.1-1})$$

De igual forma, se aplica este cambio de variable a las condiciones frontera del sistema y a partir de las relaciones entre las concentraciones que se puedan emplear mediante el uso de la estequiometría de la o las reacciones y del equilibrio químico, se deben resolver las ecuaciones para las concentraciones locales en equilibrio $\tilde{A}$ y para las perturbaciones ΔA .

El método obtiene expresiones algebraicas para cada ecuación diferencial del modelo, y a partir de ellas se puede generar un algoritmo de solución que dependerá de las características de cada sistema específico.

Este método fue empleado por J. Meldon (Meldon y col., 2007), presentando resultados muy satisfactorios para el comportamiento del factor de mejora en función del número de Hatta (Figura III.1.1-1), donde el factor de mejora representa la relación de la velocidad de transferencia de masa con respecto a la velocidad teórica de la transferencia de masa en ausencia de los efectos causados por la reacción química.

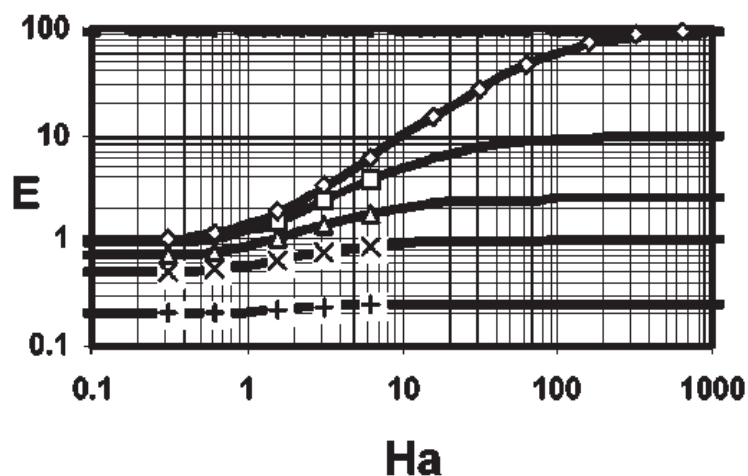


Figura III.1.1-1 Factor de mejora contra el número de Hatta y resistencia a la transferencia de masa en la fase gaseosa adimensional (μ) para la reacción $A+B=C+D$. La línea sólida representa la linealización de Smith, ($\diamond$) análisis VKH, ($\square$) $\mu=10$, (Δ) $\mu=2.5$, (x) $\mu=1$, ($+$) $\mu=0.25$

III.1.2 Aplicación del método de perturbación al modelo de SLPTC

Se presenta el procedimiento completo de la aplicación del método de perturbación de la ecuación III.1.2-1 a la ecuación III.1.2-94. Retomando el modelo para la sal sólida MY y para el intermediario del catalizador activado QY con sus respectivas condiciones frontera en estado estacionario en su forma dimensional:

$$D_{MY} \frac{d^2 C_{MY}}{dx^2} = k_1 C_{MY} C_{QX} - k_{-1} C_{MX} C_{QY} \quad (\text{III.1.2-1})$$

$$x = 0, D_{MY} \frac{dC_{MY_f}}{dx} = k_{sl} (C_{MY}^* - C_{MY_f}) \quad (III.1.2-2)$$

$$x = \delta, C_{MY_f} = 0 \quad (III.1.2-3)$$

$$D_{QY} \frac{d^2 C_{QY}}{dx^2} = -k_1 C_{MY} C_{QX} + k_{-1} C_{MX} C_{QY} \quad (III.1.2-4)$$

$$x = 0, \frac{dC_{QY_o}}{dx} = 0 \quad (III.1.2-5)$$

$$x = \delta, \frac{dC_{QY_o}}{dx} = 0 \quad (III.1.2-6)$$

Se generan las siguientes relaciones en base a las características del sistema:

$$D_{MY} \frac{d^2 C_{MY}}{dx^2} + D_{QY} \frac{d^2 C_{QY}}{dx^2} = 0 \quad (III.1.2-7)$$

Integrando una vez la ecuación anterior:

$$D_{MY} \frac{dC_{MY}}{dx} + D_{QY} \frac{dC_{QY}}{dx} = -a_1 \quad (III.1.2-8)$$

Donde a_1 es la constante de integración como resultado de la primera integración y representa la densidad de flujo másico en el sistema en el cual se transporta el sólido hacia la película donde ocurre la reacción de intercambio iónico para la generación de QY.

Integrando nuevamente:

$$D_{MY} C_{MY} + D_{QY} C_{QY} = -a_1 x + a_2 \quad (III.1.2-9)$$

Donde a_2 es la constante de la segunda integración. Estas relaciones podrán ser empleadas para resolver el problema, ya que ofrecen la información de la cantidad de flujo másico y de las concentraciones del sistema, además de que al ser evaluadas en las condiciones de frontera para las especies, pueden ser útiles al momento de hacer que el sistema cumpla sus condiciones a los

extremos del proceso. Las constantes de integración a_1 y a_2 son constantes que hay que resolver en el sistema.

Adimensionalizando la última expresión:

$$D_{MY}C_{MY}^*\hat{C}_{MY} + D_{QY}q_0\hat{C}_{QY} = -a_1\delta X + a_2 \quad (\text{III.1.2-10})$$

Dividiendo por $D_{MY}C_{MY}^*$ se tiene:

$$\hat{C}_{MY} + \frac{D_{QY}q_0}{D_{MY}C_{MY}^*}\hat{C}_{QY} = -\frac{a_1\delta}{D_{MY}C_{MY}^*}X + \frac{a_2}{D_{MY}C_{MY}^*} \quad (\text{III.1.2-11})$$

Si consideramos las siguientes expresiones:

$$\varphi_1 = \frac{D_{QY}q_0}{D_{MY}C_{MY}^*} \quad (\text{III.1.2-12})$$

$$\varphi_2 = \frac{a_1\delta}{D_{MY}C_{MY}^*} \quad (\text{III.1.2-13})$$

$$\varphi_3 = \frac{a_2}{D_{MY}C_{MY}^*} \quad (\text{III.1.2-14})$$

Sustituyendo en la expresión correspondiente:

$$\hat{C}_{MY} + \varphi_1\hat{C}_{QY} = -\varphi_2X + \varphi_3 \quad (\text{III.1.2-15})$$

A esta última expresión se le aplica el cambio de variable de perturbación en base a lo siguiente:

$$\hat{C}_{MY} = \bar{\bar{C}}_{MY} + \Delta\hat{C}_{MY} \quad (\text{III.1.2-16})$$

$$\hat{C}_{QY} = \bar{\bar{C}}_{QY} + \Delta\hat{C}_{QY} \quad (\text{III.1.2-17})$$

Donde $\bar{\bar{C}}_{MY}$ y $\bar{\bar{C}}_{QY}$ representan las concentraciones adimensionales en el equilibrio local para MY y QY , mientras que $\Delta\hat{C}_{MY}$ y $\Delta\hat{C}_{QY}$ representan a las variables de perturbación, es decir la desviación del equilibrio de las concentraciones para MY y QY .

$$\bar{\bar{C}}_{MY} + \Delta\hat{C}_{MY} + \varphi_1 \left(\bar{\bar{C}}_{QY} + \Delta\hat{C}_{QY} \right) = -\varphi_2 X + \varphi_3 \quad (\text{III.1.2-18})$$

$$\bar{\bar{C}}_{MY} + \Delta\hat{C}_{MY} + \varphi_1 \bar{\bar{C}}_{QY} + \varphi_1 \Delta\hat{C}_{QY} = -\varphi_2 X + \varphi_3 \quad (\text{III.1.2-19})$$

Separando la expresión en términos de las concentraciones en equilibrio y las perturbaciones:

$$\bar{\bar{C}}_{MY} + \varphi_1 \bar{\bar{C}}_{QY} = -\varphi_2 X + \varphi_3 \quad (\text{III.1.2-20})$$

$$\Delta\hat{C}_{MY} + \varphi_1 \Delta\hat{C}_{QY} = 0 \quad (\text{III.1.2-21})$$

De donde:

$$\Delta\hat{C}_{MY} = -\varphi_1 \Delta\hat{C}_{QY} \quad (\text{III.1.2-22})$$

$$\Delta\hat{C}_{QY} = -\frac{\Delta\hat{C}_{MY}}{\varphi_1} \quad (\text{III.1.2-23})$$

Tomando el modelo adimensional para MY en estado estacionario y aplicando los cambios de variable de igual forma que en el procedimiento anterior:

$$\frac{d^2 \left(\bar{\bar{C}}_{MY} + \Delta\hat{C}_{MY} \right)}{dX^2} = \phi^2 \left(\bar{\bar{C}}_{MY} + \Delta\hat{C}_{MY} \right) \left[1 - \left(\bar{\bar{C}}_{QY} + \Delta\hat{C}_{QY} \right) \right] - \left(\frac{\phi^2 \alpha}{K} \right) \left(\bar{\bar{C}}_{QY} + \Delta\hat{C}_{QY} \right) \quad (\text{III.1.2-24})$$

Realizando los productos correspondientes:

$$\frac{d^2 \bar{\bar{C}}_{MY}}{dX^2} + \frac{d^2 \Delta\hat{C}_{MY}}{dX^2} = \left(\phi^2 \bar{\bar{C}}_{MY} + \phi^2 \Delta\hat{C}_{MY} \right) \left[1 - \bar{\bar{C}}_{QY} - \Delta\hat{C}_{QY} \right] - \frac{\phi^2 \alpha}{K} \bar{\bar{C}}_{QY} - \frac{\phi^2 \alpha}{K} \Delta\hat{C}_{QY} \quad (\text{III.1.2-25})$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \bar{\bar{C}}_{MY}}{dX^2} + \frac{d^2 \Delta \hat{C}_{MY}}{dX^2} &= \phi^2 \bar{\bar{C}}_{MY} + \phi^2 \Delta \hat{C}_{MY} - \left(\phi^2 \bar{\bar{C}}_{MY} + \phi^2 \Delta \hat{C}_{MY} \right) \bar{\bar{C}}_{QY} \\ &- \left(\phi^2 \bar{\bar{C}}_{MY} + \phi^2 \Delta \hat{C}_{MY} \right) \Delta \hat{C}_{QY} - \frac{\phi^2 \alpha}{K} \bar{\bar{C}}_{QY} - \frac{\phi^2 \alpha}{K} \Delta \hat{C}_{QY} \end{aligned} \quad (\text{III.1.2-26})$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \bar{\bar{C}}_{MY}}{dX^2} + \frac{d^2 \Delta \hat{C}_{MY}}{dX^2} &= \phi^2 \bar{\bar{C}}_{MY} + \phi^2 \Delta \hat{C}_{MY} - \phi^2 \bar{\bar{C}}_{MY} \bar{\bar{C}}_{QY} - \phi^2 \Delta \hat{C}_{MY} \bar{\bar{C}}_{QY} \\ &- \phi^2 \bar{\bar{C}}_{MY} \Delta \hat{C}_{QY} - \phi^2 \Delta \hat{C}_{MY} \Delta \hat{C}_{QY} - \frac{\phi^2 \alpha}{K} \bar{\bar{C}}_{QY} - \frac{\phi^2 \alpha}{K} \Delta \hat{C}_{QY} \end{aligned} \quad (\text{III.1.2-27})$$

Considerando que la variación de la concentración en el equilibrio con respecto a la posición X es despreciable y que los productos entre las perturbaciones son muy pequeños, ya que las perturbaciones de las concentraciones por sí solas son pequeñas y al obtener el producto de perturbaciones el resultado es aun más pequeño, es decir:

$$\frac{d^2 \bar{\bar{C}}_{MY}}{dX^2} = 0 \quad (\text{III.1.2-28})$$

$$\Delta \hat{C}_{MY} \Delta \hat{C}_{QY} = 0 \quad (\text{III.1.2-29})$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \Delta \hat{C}_{MY}}{dX^2} &= \phi^2 \bar{\bar{C}}_{MY} + \phi^2 \Delta \hat{C}_{MY} - \phi^2 \bar{\bar{C}}_{MY} \bar{\bar{C}}_{QY} - \phi^2 \Delta \hat{C}_{MY} \bar{\bar{C}}_{QY} - \phi^2 \bar{\bar{C}}_{MY} \Delta \hat{C}_{QY} - \frac{\phi^2 \alpha}{K} \bar{\bar{C}}_{QY} \\ &- \frac{\phi^2 \alpha}{K} \Delta \hat{C}_{QY} \end{aligned} \quad (\text{III.1.2-30})$$

De la expresión cinética del sistema se tiene que en el equilibrio:

$$K = \frac{\phi^2 \alpha \hat{C}_{QY}}{\phi^2 \hat{C}_{MY} (1 - \hat{C}_{QY})} \quad (\text{III.1.2-31})$$

Donde K es la constante de equilibrio de reacción, por lo que:

$$\phi^2 \hat{C}_{MY} (1 - \hat{C}_{QY}) = \left(\frac{\phi^2 \alpha}{K} \right) \hat{C}_{QY} \quad (\text{III.1.2-32})$$

De aquí que se observa:

$$\phi^2 \bar{\bar{C}}_{MY} - \phi^2 \bar{\bar{C}}_{MY} \bar{\bar{C}}_{QY} - \frac{\phi^2 \alpha}{K} \bar{\bar{C}}_{QY} = 0 \quad (\text{III.1.2-33})$$

Reacomodando:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \Delta \hat{C}_{MY}}{dX^2} &= \phi^2 \bar{\bar{C}}_{MY} - \phi^2 \bar{\bar{C}}_{MY} \bar{\bar{C}}_{QY} - \frac{\phi^2 \alpha}{K} \bar{\bar{C}}_{QY} + \phi^2 \Delta \hat{C}_{MY} - \phi^2 \bar{\bar{C}}_{QY} \Delta \hat{C}_{MY} - \phi^2 \bar{\bar{C}}_{MY} \Delta \hat{C}_{QY} \\ &\quad - \frac{\phi^2 \alpha}{K} \Delta \hat{C}_{QY} \end{aligned} \quad (\text{III.1.2-34})$$

Por lo tanto:

$$\frac{d^2 \Delta \hat{C}_{MY}}{dX^2} = \phi^2 \Delta \hat{C}_{MY} - \phi^2 \bar{\bar{C}}_{QY} \Delta \hat{C}_{MY} - \phi^2 \bar{\bar{C}}_{MY} \Delta \hat{C}_{QY} - \frac{\phi^2 \alpha}{K} \Delta \hat{C}_{QY} \quad (\text{III.1.2-35})$$

Retomando la ecuación III.4.2-23:

$$\frac{d^2 \Delta \hat{C}_{MY}}{dX^2} = \phi^2 \Delta \hat{C}_{MY} - \phi^2 \bar{\bar{C}}_{QY} \Delta \hat{C}_{MY} + \frac{\phi^2 \bar{\bar{C}}_{MY}}{\phi_1} \Delta \hat{C}_{MY} + \frac{\phi^2 \alpha}{K \phi_1} \Delta \hat{C}_{MY} \quad (\text{III.1.2-36})$$

Factorizando $\Delta \hat{C}_{MY}$:

$$\frac{d^2 \Delta \hat{C}_{MY}}{dX^2} = \Delta \hat{C}_{MY} \left(\phi^2 - \phi^2 \bar{\bar{C}}_{QY} + \frac{\phi^2 \bar{\bar{C}}_{MY}}{\phi_1} + \frac{\phi^2 \alpha}{K \phi_1} \right) \quad (\text{III.1.2-37})$$

Si:

$$z = \phi^2 - \phi^2 \bar{\bar{C}}_{QY} + \frac{\phi^2 \bar{\bar{C}}_{MY}}{\phi_1} + \frac{\phi^2 \alpha}{K \phi_1} \quad (\text{III.1.2-38})$$

$$\frac{d^2 \Delta \hat{C}_{MY}}{dX^2} = z \Delta \hat{C}_{MY} \quad (\text{III.1.2-39})$$

Resolviendo la ecuación diferencial ordinaria para $\Delta \hat{C}_{MY}$:

$$\Delta \hat{C}_{MY} = C_1 e^{zX} + C_2 e^{-zX} \quad (\text{III.1.2-40})$$

Donde C_1 y C_2 son las constantes de integración de la solución general para $\Delta\hat{C}_{MY}$ y deben ser determinadas para poder obtener la solución particular. Para resolver esto se toman las condiciones de frontera, teniendo que para el tratamiento de las condiciones de frontera de MY se aplica el cambio de variable en las condiciones de frontera adimensionales:

$$X = 0, \frac{d\left(\bar{\bar{C}}_{MY} + \Delta\hat{C}_{MY}\right)}{dX} = Bi_m \left(1 - \bar{\bar{C}}_{MY} - \Delta\hat{C}_{MY}\right) \quad (III.1.2-41)$$

$$\left.\frac{d\bar{\bar{C}}_{MY}}{dX}\right|_0 + \left.\frac{d\Delta\hat{C}_{MY}}{dX}\right|_0 = Bi_m \left(1 - \bar{\bar{C}}_{MY_0} - \Delta\hat{C}_{MY_0}\right) \quad (III.1.2-42)$$

La solución de esta condición frontera contempla la obtención de las soluciones para las dos variables generadas, por lo que a continuación se obtendrán las variables de equilibrio local y de perturbación evaluadas en $X = 0$, así como sus respectivas derivadas.

Derivando la solución para $\Delta\hat{C}_{MY}$:

$$\frac{d\Delta\hat{C}_{MY}}{dX} = z \left(C_1 e^{zX} - C_2 e^{-zX}\right) \quad (III.1.2-43)$$

Evaluando la derivada en $X = 0$ para obtener la parte de la perturbación de la condición frontera en este punto:

$$\left.\frac{d\Delta\hat{C}_{MY}}{dX}\right|_0 = z \left(C_1 - C_2\right) \quad (III.1.2-44)$$

Del mismo modo, se puede obtener el valor de la solución de la perturbación en $X = 0$ para el sistema, ya que al observar la condición frontera se deberá obtener este valor:

$$\Delta\hat{C}_{MY_0} = C_1 + C_2 \quad (III.1.2-45)$$

Hasta este punto se han obtenido las expresiones para la parte de la derivada y la concentración de la perturbación en la frontera. Para obtener $\left.\frac{d\bar{\bar{C}}_{MY}}{dX}\right|_0$ se parte del equilibrio:

$$K = \frac{\phi^2 \alpha \hat{C}_{QY}}{\phi^2 \hat{C}_{MY} (1 - \hat{C}_{QY})} \quad (\text{III.1.2-46})$$

$$\phi^2 \hat{C}_{MY} (1 - \hat{C}_{QY}) = \left(\frac{\phi^2 \alpha}{K} \right) \hat{C}_{QY} \quad (\text{III.1.2-47})$$

$$\bar{\bar{C}}_{MY} (1 - \bar{\bar{C}}_{QY}) = \frac{\alpha}{K} \bar{\bar{C}}_{QY} \quad (\text{III.1.2-48})$$

$$\frac{K}{\alpha} = \frac{\bar{\bar{C}}_{QY}}{\bar{\bar{C}}_{MY} (1 - \bar{\bar{C}}_{QY})} \quad (\text{III.1.2-49})$$

El parámetro α se convierte en una corrección del estado de equilibrio local a partir del equilibrio de la reacción, por lo que se definirá el parámetro:

$$\bar{K} = \frac{K}{\alpha} \quad (\text{III.1.2-50})$$

$$\bar{K} = \frac{\bar{\bar{C}}_{QY}}{\bar{\bar{C}}_{MY} (1 - \bar{\bar{C}}_{QY})} \quad (\text{III.1.2-51})$$

$$\bar{K} \bar{\bar{C}}_{MY} (1 - \bar{\bar{C}}_{QY}) = \bar{\bar{C}}_{QY} \quad (\text{III.1.2-52})$$

$$\bar{K} \bar{\bar{C}}_{MY} - \bar{K} \bar{\bar{C}}_{MY} \bar{\bar{C}}_{QY} = \bar{\bar{C}}_{QY} \quad (\text{III.1.2-53})$$

Diferenciando esta ecuación:

$$\bar{K} d\bar{\bar{C}}_{MY} - \bar{K} \bar{\bar{C}}_{MY} d\bar{\bar{C}}_{QY} - \bar{K} \bar{\bar{C}}_{QY} d\bar{\bar{C}}_{MY} = d\bar{\bar{C}}_{QY} \quad (\text{III.1.2-54})$$

Reacomodando:

$$\bar{K} d\bar{\bar{C}}_{MY} - \bar{K} \bar{\bar{C}}_{QY} d\bar{\bar{C}}_{MY} = d\bar{\bar{C}}_{QY} + \bar{K} \bar{\bar{C}}_{MY} d\bar{\bar{C}}_{QY} \quad (\text{III.1.2-55})$$

$$\left(\bar{K} - \bar{K} \bar{\bar{C}}_{QY} \right) d\bar{\bar{C}}_{MY} = \left(1 + \bar{K} \bar{\bar{C}}_{MY} \right) d\bar{\bar{C}}_{QY} \quad (\text{III.1.2-56})$$

$$d\bar{\bar{C}}_{MY} = \left(\frac{1 + \bar{K}\bar{\bar{C}}_{MY}}{\bar{K} - \bar{K}\bar{\bar{C}}_{QY}} \right) d\bar{\bar{C}}_{QY} \quad (\text{III.1.2-57})$$

$$d\bar{\bar{C}}_{QY} = \left[\frac{\bar{K}(1 - \bar{\bar{C}}_{QY})}{1 + \bar{K}\bar{\bar{C}}_{MY}} \right] d\bar{\bar{C}}_{MY} \quad (\text{III.1.2-58})$$

Retomando la ecuación (III.4.2-15) y diferenciando de igual forma:

$$d\bar{\bar{C}}_{MY} + \varphi_1 d\bar{\bar{C}}_{QY} = -\varphi_2 dX \quad (\text{III.1.2-59})$$

Combinando las dos expresiones diferenciadas:

$$d\bar{\bar{C}}_{MY} + \varphi_1 \left[\frac{\bar{K}(1 - \bar{\bar{C}}_{QY})}{1 + \bar{K}\bar{\bar{C}}_{MY}} \right] d\bar{\bar{C}}_{MY} = -\varphi_2 dX \quad (\text{III.1.2-60})$$

Factorizando $d\bar{\bar{C}}_{MY}$:

$$d\bar{\bar{C}}_{MY} \left[1 + \frac{\varphi_1 \bar{K}(1 - \bar{\bar{C}}_{QY})}{1 + \bar{K}\bar{\bar{C}}_{MY}} \right] = -\varphi_2 dX \quad (\text{III.1.2-61})$$

Reacomodando la expresión diferencial:

$$\frac{d\bar{\bar{C}}_{MY}}{dX} = - \frac{\varphi_2}{\left[1 + \frac{\varphi_1 \bar{K}(1 - \bar{\bar{C}}_{QY})}{1 + \bar{K}\bar{\bar{C}}_{MY}} \right]} \quad (\text{III.1.2-62})$$

Evaluando esta expresión en $X = 0$ para obtener los términos de la condición frontera:

$$\left. \frac{d\bar{\bar{C}}_{MY}}{dX} \right|_0 = - \frac{\varphi_2}{\left[1 + \frac{\varphi_1 \bar{K}(1 - \bar{\bar{C}}_{QY_0})}{1 + \bar{K}\bar{\bar{C}}_{MY_0}} \right]} \quad (\text{III.1.2-63})$$

Sustituyendo todas las expresiones en la condición frontera:

$$-\frac{\varphi_2}{\left[1 + \frac{\varphi_1 \bar{K} (1 - \bar{\bar{C}}_{QY_0})}{1 + \bar{K} \bar{\bar{C}}_{MY_0}}\right]} + z(C_1 - C_2) = Bi_m \left(1 - \bar{\bar{C}}_{MY_0} - \Delta \hat{C}_{MY_0}\right) \quad (\text{III.1.2-64})$$

De esta última expresión se deben obtener los valores de las constantes de integración C_1 y C_2 , para lo cual, en la frontera en $X = 1$ se tiene que a partir de la solución para la variable de perturbación:

$$\Delta \hat{C}_{MY} = C_1 e^{zX} + C_2 e^{-zX} \quad (\text{III.1.2-65})$$

Debido a que la reacción se encuentra en equilibrio en la frontera derecha del sistema, la variable de la perturbación en este punto $\Delta \hat{C}_{MY_L}$ es igual a cero, ya que no existe perturbación al establecerse solo el equilibrio cuando $X = 1$, por lo que:

$$\Delta \hat{C}_{MY_L} = C_1 e^z + C_2 e^{-z} = 0 \quad (\text{III.1.2-66})$$

$$C_2 e^{-z} = -C_1 e^z \quad (\text{III.1.2-67})$$

$$C_2 = -\frac{C_1 e^z}{e^{-z}} \quad (\text{III.1.2-68})$$

$$C_2 = -C_1 e^z e^z \quad (\text{III.1.2-69})$$

$$C_2 = -C_1 e^{2z} \quad (\text{III.1.2-70})$$

Y a partir de la perturbación evaluada en la otra frontera, se obtuvo la expresión:

$$\Delta \hat{C}_{MY_0} = C_1 + C_2 \quad (\text{III.1.2-71})$$

Teniéndose así un sistema de dos ecuaciones con dos variables (C_1 y C_2) por determinar:

$$\Delta \hat{C}_{MY_0} = C_1 - C_1 e^{2z} \quad (\text{III.1.2-72})$$

$$\Delta \hat{C}_{MY_0} = C_1 (1 - e^{2z}) \quad (\text{III.1.2-73})$$

$$C_1 = \frac{\Delta \hat{C}_{MY_0}}{1 - e^{2z}} \quad (\text{III.1.2-74})$$

$$C_2 = -\frac{\Delta \hat{C}_{MY_0}}{1 - e^{2z}} e^{2z} \quad (\text{III.1.2-75})$$

Sustituyendo C_1 y C_2 en la condición frontera:

$$-\left[\frac{\varphi_2}{1 + \frac{\varphi_1 \bar{K} (1 - \bar{\bar{C}}_{QY_0})}{1 + \bar{K} \bar{\bar{C}}_{MY_0}}} \right] + z \left(\frac{\Delta \hat{C}_{MY_0}}{1 - e^{2z}} + \frac{\Delta \hat{C}_{MY_0}}{1 - e^{2z}} e^{2z} \right) = Bi_m \left(1 - \bar{\bar{C}}_{MY_0} - \Delta \hat{C}_{MY_0} \right) \quad (\text{III.1.2-76})$$

$$-\left[\frac{\varphi_2}{1 + \frac{\varphi_1 \bar{K} (1 - \bar{\bar{C}}_{QY_0})}{1 + \bar{K} \bar{\bar{C}}_{MY_0}}} \right] + z \Delta \hat{C}_{MY_0} \left(\frac{1 + e^{2z}}{1 - e^{2z}} \right) = Bi_m \left(1 - \bar{\bar{C}}_{MY_0} - \Delta \hat{C}_{MY_0} \right) \quad (\text{III.1.2-77})$$

$$-\left[\frac{\varphi_2}{1 + \frac{\varphi_1 \bar{K} (1 - \bar{\bar{C}}_{QY_0})}{1 + \bar{K} \bar{\bar{C}}_{MY_0}}} \right] + z \Delta \hat{C}_{MY_0} \coth(z) = Bi_m \left(1 - \bar{\bar{C}}_{MY_0} - \Delta \hat{C}_{MY_0} \right) \quad (\text{III.1.2-78})$$

De forma similar para QY en la condición de frontera en $X = 0$:

$$X = 0, \frac{d\hat{C}_{QY}}{dX} = 0 \quad (\text{III.1.2-79})$$

Aplicando el cambio de variable correspondiente:

$$X = 0, \frac{d(\bar{\bar{C}}_{QY} + \Delta \hat{C}_{QY})}{dX} = 0 \quad (\text{III.1.2-80})$$

$$\left. \frac{d\bar{\bar{C}}_{QY}}{dX} \right|_0 + \left. \frac{d\Delta\hat{C}_{QY}}{dX} \right|_0 = 0 \quad (\text{III.1.2-81})$$

A partir de la ecuación III.1.2-23:

$$\left. \frac{d\Delta\hat{C}_{QY}}{dX} \right|_0 = -\frac{1}{\varphi_1} \left. \frac{d\Delta\hat{C}_{MY}}{dX} \right|_0 \quad (\text{III.1.2-82})$$

$$\left. \frac{d\Delta\hat{C}_{QY}}{dX} \right|_0 = -\frac{z\Delta\hat{C}_{MY_0} \coth(z)}{\varphi_1} \quad (\text{III.1.2-83})$$

$$\left. \frac{d\bar{\bar{C}}_{QY}}{dX} \right|_0 = \left. \frac{d\bar{\bar{C}}_{MY}}{dX} \right|_0 \left. \frac{d\bar{\bar{C}}_{QY}}{d\bar{\bar{C}}_{MY}} \right|_0 \quad (\text{III.1.2-84})$$

Retomando las expresiones del procedimiento para MY :

$$\left. \frac{d\bar{\bar{C}}_{QY}}{dX} \right|_0 = -\frac{\varphi_2}{\left[1 + \frac{\varphi_1 \bar{K} (1 - \bar{\bar{C}}_{QY_0})}{1 + \bar{K} \bar{\bar{C}}_{MY_0}} \right]} \left. \frac{d\bar{\bar{C}}_{QY}}{d\bar{\bar{C}}_{MY}} \right|_0 \quad (\text{III.1.2-85})$$

$$\left. \frac{d\bar{\bar{C}}_{QY}}{d\bar{\bar{C}}_{MY}} \right|_0 = \left[\frac{\bar{K} (1 - \bar{\bar{C}}_{QY_0})}{1 + \bar{K} \bar{\bar{C}}_{MY_0}} \right] \quad (\text{III.1.2-86})$$

$$\left. \frac{d\bar{\bar{C}}_{QY}}{dX} \right|_0 = -\frac{\varphi_2}{\left[1 + \frac{\varphi_1 \bar{K} (1 - \bar{\bar{C}}_{QY_0})}{1 + \bar{K} \bar{\bar{C}}_{MY_0}} \right]} \left[\frac{\bar{K} (1 - \bar{\bar{C}}_{QY_0})}{1 + \bar{K} \bar{\bar{C}}_{MY_0}} \right] \quad (\text{III.1.2-87})$$

$$\left. \frac{d\bar{\bar{C}}_{QY}}{dX} \right|_0 = -\frac{\varphi_2 \bar{K} (1 - \bar{\bar{C}}_{QY_0})}{\left[1 + \frac{\varphi_1 \bar{K} (1 - \bar{\bar{C}}_{QY_0})}{1 + \bar{K} \bar{\bar{C}}_{MY_0}} \right] [1 + \bar{K} \bar{\bar{C}}_{MY_0}]} \quad (\text{III.1.2-88})$$

$$\left. \frac{d\bar{\bar{C}}_{QY}}{dX} \right|_0 = - \frac{\varphi_2 \bar{K} (1 - \bar{\bar{C}}_{QY_0})}{\left[1 + \bar{K} \bar{\bar{C}}_{MY_0} + \varphi_1 \bar{K} (1 - \bar{\bar{C}}_{QY_0}) \right]} \quad (\text{III.1.2-89})$$

Sustituyendo en la condición frontera:

$$- \frac{\varphi_2 \bar{K} (1 - \bar{\bar{C}}_{QY_0})}{\left[1 + \bar{K} \bar{\bar{C}}_{MY_0} + \varphi_1 \bar{K} (1 - \bar{\bar{C}}_{QY_0}) \right]} - \frac{z \Delta \bar{\bar{C}}_{MY_0} \coth(z)}{\varphi_1} = 0 \quad (\text{III.1.2-90})$$

Finalmente:

$$\bar{\bar{C}}_{MY} + \varphi_1 \bar{\bar{C}}_{QY} = -\varphi_2 X + \varphi_3 \quad (\text{III.1.2-91})$$

Evaluando esta expresión en $X = 0$:

$$\bar{\bar{C}}_{MY_0} + \varphi_1 \bar{\bar{C}}_{QY_0} = \varphi_3 \quad (\text{III.1.2-92})$$

Evaluando la misma expresión en $X = 1$:

$$\bar{\bar{C}}_{MY_L} + \varphi_1 \bar{\bar{C}}_{QY_L} = -\varphi_2 + \varphi_3 \quad (\text{III.1.2-93})$$

Restando ambas ecuaciones para obtener el parámetro φ_2 que proporciona información de la densidad de flujo másico del sistema:

$$\bar{\bar{C}}_{MY_0} - \bar{\bar{C}}_{MY_L} + \varphi_1 (\bar{\bar{C}}_{QY_0} - \bar{\bar{C}}_{QY_L}) = \varphi_2 \quad (\text{III.1.2-94})$$

III.1.3 Algoritmo de solución para el método de perturbación

A partir de los datos de $\phi^2, \alpha, K, \gamma, \omega_2, Bi_m, \varphi_1$ y de la información de los valores de las concentraciones en la frontera en $X = 1$, $\bar{\bar{C}}_{MY_L} = 0$ y considerando que $\bar{\bar{C}}_{QY_L} = 1$.

1. Suponer un valor de $\bar{\bar{C}}_{QY_0}$ entre 0 y 1

2. Calcular $\bar{\bar{C}}_{MY_0}$ a partir de la ecuación III.1.3-1.

$$\bar{\bar{C}}_{MY_0} = \frac{\bar{\bar{C}}_{QY_0}}{\bar{K}(1 - \bar{\bar{C}}_{QY_0})} \quad (\text{III.1.3-1})$$

3. Calcular ϕ_2 a partir de la ecuación III.1.2-94.

4. Calcular el valor de z a partir de $\bar{\bar{C}}_{QY_0}$ y $\bar{\bar{C}}_{MY_0}$ mediante la ecuación III.1.3-2.

$$z = \phi^2 - \phi^2 \bar{\bar{C}}_{QY_0} + \frac{\phi^2 \bar{\bar{C}}_{MY_0}}{\phi_1} + \frac{\phi^2 \alpha}{K \phi_1} \quad (\text{III.1.3-2})$$

5. Determinar $\Delta \hat{C}_{MY_0}$ a partir de la ecuación III.1.3-3,

$$\Delta \hat{C}_{MY_0} = - \frac{\phi_2 \bar{K} (1 - \bar{\bar{C}}_{QY_0}) \phi_1}{\left[1 + \bar{K} \bar{\bar{C}}_{MY_0} + \phi_1 \bar{K} (1 - \bar{\bar{C}}_{QY_0}) \right] z \coth(z)} \quad (\text{III.1.3-3})$$

6. Verificar si se satisface la condición frontera (Ec. III.1.3-4).

$$- \left[\frac{\phi_2}{1 + \frac{\phi_1 \bar{K} (1 - \bar{\bar{C}}_{QY_0})}{1 + \bar{K} \bar{\bar{C}}_{MY_0}}} \right] + z \Delta \hat{C}_{MY_0} \coth(z) - Bi_m (1 - \bar{\bar{C}}_{MY_0} - \Delta \hat{C}_{MY_0}) = 0 \quad (\text{III.1.3-4})$$

7. En el caso de que el paso anterior no se cumpla, suponer otro valor de $\bar{\bar{C}}_{QY_0}$.

8. Repetir desde el paso dos hasta que la condición frontera sea satisfecha. Eso se puede realizar mediante la aplicación de un algoritmo sencillo de búsqueda para la solución de las ecuaciones.

Una vez que se ha determinado el valor adimensional de la densidad de flujo másico, se puede obtener información interesante como el factor de mejora, definido como la relación de la velocidad de transferencia de masa con respecto a la velocidad teórica de la transferencia de masa

en ausencia de los efectos causados por la reacción química, es decir, que no exista un gradiente de QY . Primeramente hay que determinar la densidad de flujo másico en ausencia de los efectos de la reacción química (Ecs. de III.1.3-5 a III.1.3-8).

$$\varphi_2 = \varphi_2^0 = \bar{\bar{C}}_{MY_0} - \bar{\bar{C}}_{MY_L} = Bi_m \left(1 - \bar{\bar{C}}_{MY_0} \right) \quad (\text{III.1.3-5})$$

$$\bar{\bar{C}}_{MY_0} = \frac{Bi_m + \bar{\bar{C}}_{MY_L}}{Bi_m + 1} \quad (\text{III.1.3-6})$$

$$\varphi_2^0 = \frac{Bi_m + \bar{\bar{C}}_{MY_L}}{Bi_m + 1} - \bar{\bar{C}}_{MY_L} \quad (\text{III.1.3-7})$$

$$\varphi_2^0 = \frac{Bi_m \left(1 - \bar{\bar{C}}_{MY_L} \right)}{Bi_m + 1} \quad (\text{III.1.3-8})$$

Por lo que el factor de mejora se define mediante la ecuación III.1.3-9.

$$E = \frac{\varphi_2}{\varphi_2^0} \quad (\text{III.1.3-9})$$

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1 Efecto de la variación del módulo de Thiele y número de Biot másico en el proceso de SLPTC con solubilización homogénea en estado transitorio

Tabla VI.1-1 Parámetros adimensionales empleados en las simulaciones del proceso SLPTC

Parámetro adimensional	Ecuación	Valor
Thiele (ϕ^2)	$\phi^2 = \frac{\delta^2 k_1 q_0}{D_{MY}}$	0.05566
Biot másico (Bi_m)	$Bi_m = \frac{\delta k_{sl}}{D_{MY}}$	0.4066
α	$\alpha = \frac{C_{MX}^*}{C_{MY}^*}$	0.01
β	$\beta = \frac{k_1}{k_2}$	5.0606
γ	$\gamma = \frac{D_{QY}}{D_{MY}}$	0.333
ω_1, ω_2	$\omega_1 = \frac{q_0}{C_{RX}^0}, \omega_2 = \frac{q_0}{C_{MY}^*}$	0.05, 2
K	$K = \frac{k_1}{k_{-1}}$	10

En la Figura IV.1-1 se observa a través del tiempo cómo QY cambia su concentración más lento que RX para el caso en el que las resistencias a la transferencia de masa externas son altas, pero es importante resaltar que QY es producto y reactivo en el sistema, y existe una etapa al inicio donde la presencia de QX evita que se forme QY en grandes cantidades. Ahora, este estado

se ve afectado en el momento en que RX se agota en la película y QY aumenta su concentración drásticamente.

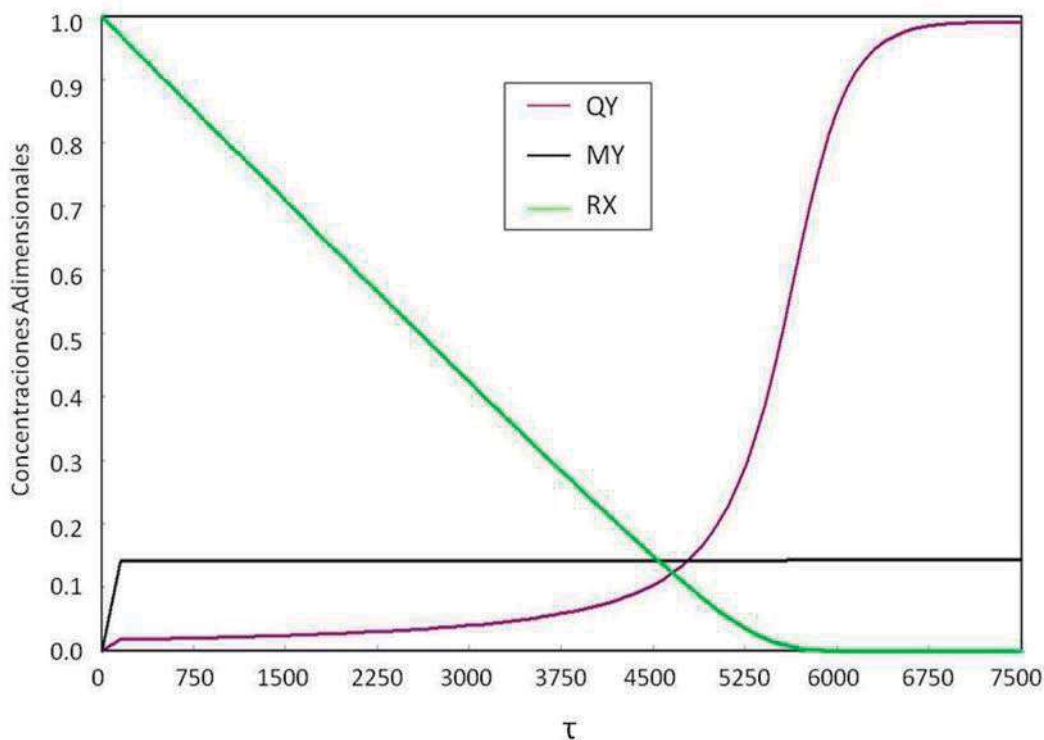


Figura IV.1-1 Comportamiento dinámico de las concentraciones en $X = \frac{1}{2}$, $\phi^2 = 0.05$ y $Bi_m = 0.4066$.

Por otro lado, se observó en las simulaciones que la eliminación de las resistencias a la transferencia de masa externas del reactivo MY en la película favorece a que la reacción iónica se lleve a cabo más rápidamente ya que la concentración de MY es mayor al inicio de la reacción facilitando así la generación de QY y el consumo de RX , sin embargo, al mismo tiempo, al aumentar la velocidad de reacción iónica, la concentración de MY es mayor y esto provoca como consecuencia la disminución del tiempo de reacción del sistema en donde se apreció que el tiempo para alcanzar el estado estacionario se redujo considerablemente con respecto al tiempo considerando la resistencia a la transferencia de masa. El establecer la nueva forma de la condición frontera en $X = 0$ para MY permite una mejor comprensión del fenómeno de difusión-reacción observando cómo afecta la resistencia a la transferencia de masa externa.

Se puede observar en la Figura IV.1-2 que con el aumento del número de Biot, es decir, eliminando las resistencias a la transferencia de masa externa del reactivo *MY* en la película, se favorece a que la reacción se lleve a cabo más rápidamente ya que la concentración de *MY* es mayor al inicio de la reacción facilitando así la generación de *QY* el consumo de *RX* como se dijo anteriormente, sin embargo al mismo tiempo al aumentar la velocidad de reacción estableciendo un módulo de Thiele más grande ($\phi^2 = 5.0$), la concentración de *MY* es menor ya que la reacción se lleva más rápidamente y evita que *MY* alcance un valor mayor en su concentración pero esto es contrarrestado con la disminución del tiempo de reacción del sistema.

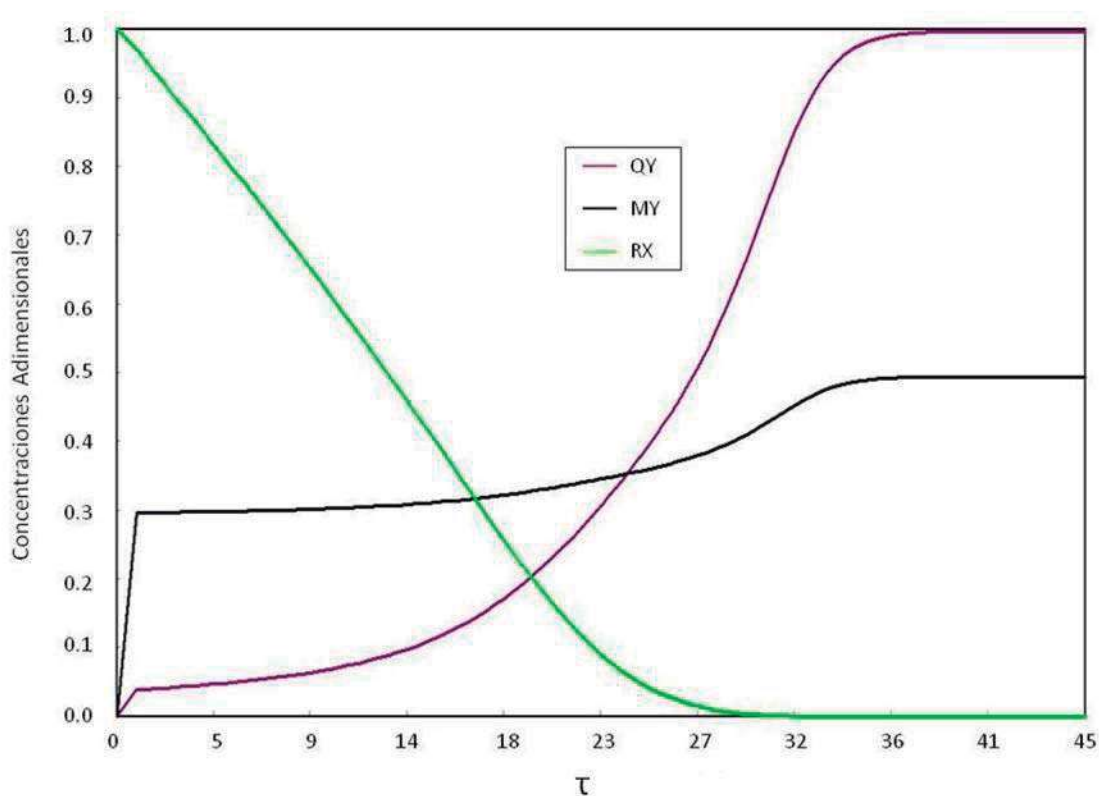


Figura IV.1-2 Comportamiento dinámico de las concentraciones en la película ($X = \frac{1}{2}$)

$$\phi^2 = 5.0 \text{ y } Bi_m = 100.$$

Se observa en la Figura IV.1-3 que los perfiles de concentración de las tres especies son lineales con respecto a la posición, solo la concentración de *MY* no se mantiene constante ya que la concentración en la pared del sólido ($X=0$) es máxima y conforme se desplaza hacia la fase orgánica a través de la película su concentración disminuye hasta ser cero en $X = 1$, verificándose así las condiciones de frontera de *MY*.

Al aumentar el número de Biot para despreciar las resistencias a la transferencia de masa se observa que la concentración de *MY* para reaccionar es máxima en la posición $X = 0$ ya que no existe resistencia a la transferencia de masa de *MY* disuelto en la película y reacciona con *QX* hasta llegar a un valor de cero en la otra frontera en $X = 1$.

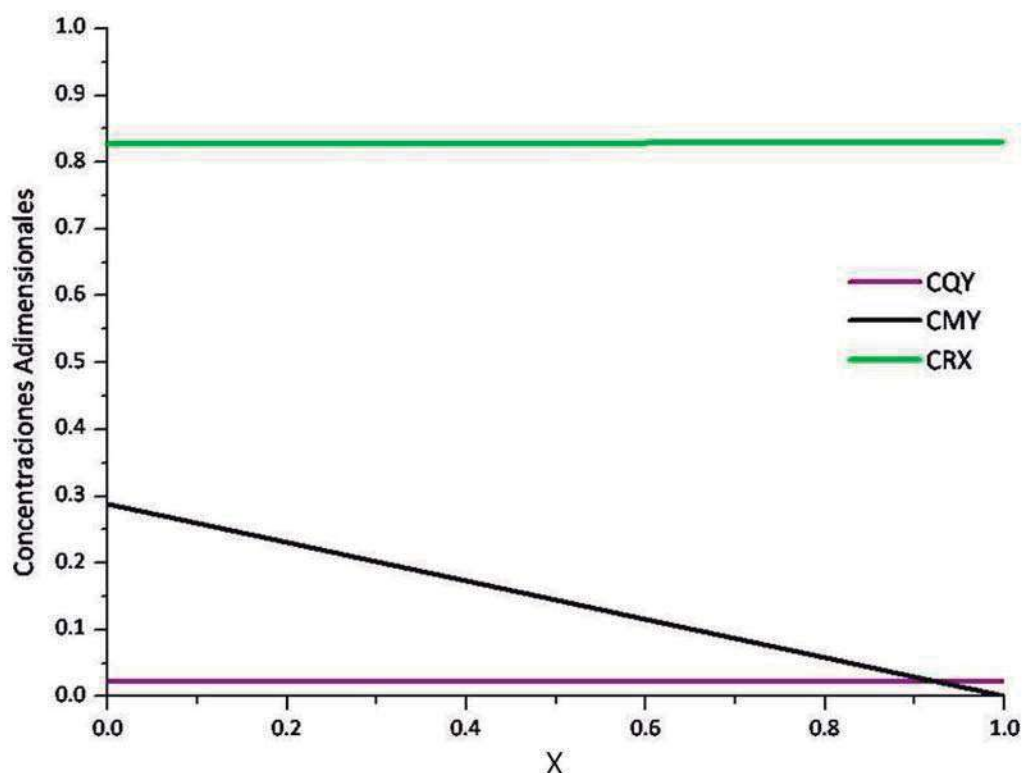


Figura IV.1-3 Perfiles de concentración en la película para $\tau = 4900$ (Estado Transitorio)

$$\phi^2 = 0.01 \text{ y } Bi_m = 0.4066.$$

Como se observa en las figuras IV.1-4, IV.1-5 y IV.1-6, el aumento en el número de Thiele, que involucra que la velocidad de reacción es más alta que la velocidad de transferencia de masa, no afecta a la sal sólida *MY*, mientras que para el intermediario del catalizador activado *QY* y para el sustrato orgánico *RX*, la variación del número de Thiele afecta fuertemente su comportamiento, esto se ve reflejado en que la etapa en la que el sistema de reacciones alcanza el estado estacionario. *MY* presenta ligeras variaciones en el momento inicial de las reacciones, pero alcanza rápidamente un estado estacionario para el mismo valor de su concentración (aproximadamente de 0.15 como variable adimensional) casi en el mismo instante con la variación del número de Thiele. El tiempo requerido para que *MY* alcance su valor en estado estacionario varía muy poco respecto a los valores de Thiele. Para las concentraciones de *QY* y *RX* su comportamiento asintótico varía fuertemente en el tiempo que se requiere para alcanzar su estado estacionario, haciéndose más marcado el comportamiento de los regímenes 1 ó 2 siendo controlante la etapa de transferencia de masa por una reacción rápida. Las gráficas nos dan información de los factores que son importantes al momento de decidir el agente catalítico de transferencia de masa, ya que se observa que el intermediario *QY* es una especie que se ve fuertemente afectada por las constantes de transferencia de masa y de cinética de reacción.

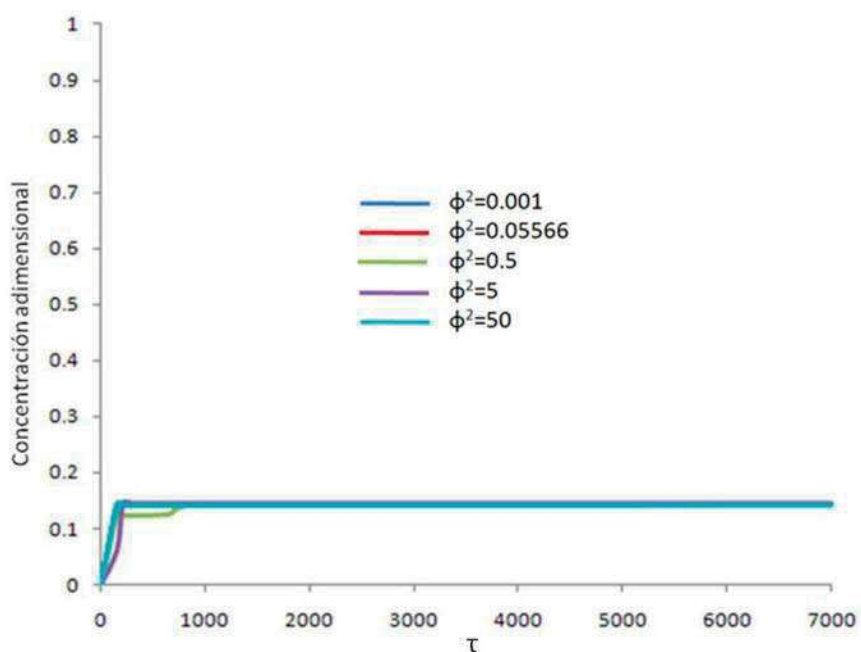


Figura IV.1-4 Comportamiento dinámico de las concentraciones en la película ($X = \frac{1}{2}$) para *MY* con $Bi_m = 0.4066$ y variación del módulo de Thiele.

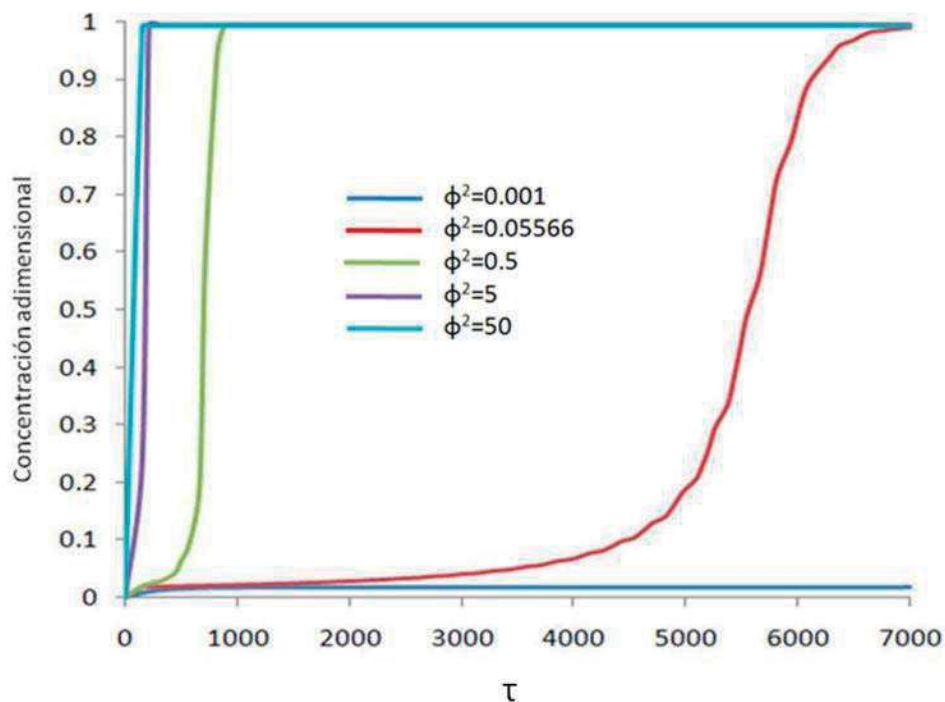


Figura IV.1-5 Comportamiento dinámico de las concentraciones en la película ($X = \frac{1}{2}$) para QY con $Bi_m = 0.4066$ y variación del módulo de Thiele.

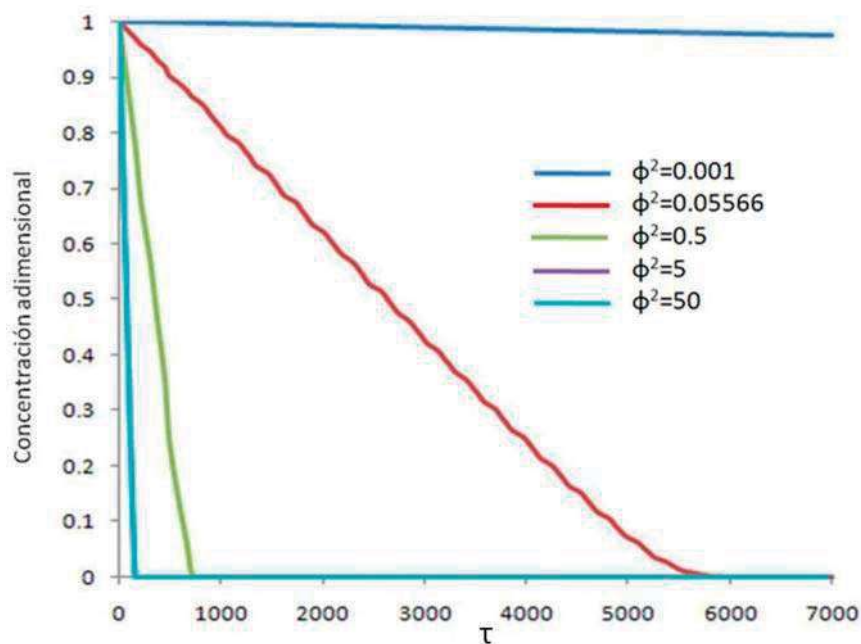


Figura IV.1-6 Comportamiento dinámico de las concentraciones en la película ($X = \frac{1}{2}$) para RX con $Bi_m = 0.4066$ y variación del módulo de Thiele.

En la Figura IV.1-7 se observa que con la eliminación de las resistencias a la transferencia de masa mediante un número de Biot grande, se disminuye el tiempo global del proceso de SLPTC, esto debido a que la concentración de la sal disuelta *MY* es mayor que cuando existen resistencias a la disolución de la sal sólida en la película entre las fases (ver Figura IV.1-1), esta concentración aumenta de 0.15 o casi 0.5 (ver Figura IV.1-7) en referencia adimensional, generando así mayor disponibilidad de uno de los reactivos para que la formación del intermediario activado *QY* se forme con mayor rapidez disminuyendo el tiempo para alcanzar el estado estacionario. Los comportamientos para *QY* y *RX* solo se ven afectados en el tiempo necesario para el estado estacionario, pero la forma en que se presentan en las gráficas sus concentraciones permanecen igual, por lo que la variación del módulo de Thiele afecta al tiempo del proceso y a la concentración en estado estacionario de *MY* únicamente. Esta concentración de *MY* llegará a cero al valor derecho de la frontera, debido a que se está tomando como referencia el valor a la mitad de la película, se puede inferir que la concentración a la frontera izquierda es de uno y varía hasta cero a la frontera del otro extremo, observándose con esto que la concentración de *MY* en la frontera izquierda es máxima concentración a la que se puede diluir la sal en la fase orgánica para cualquier tiempo.

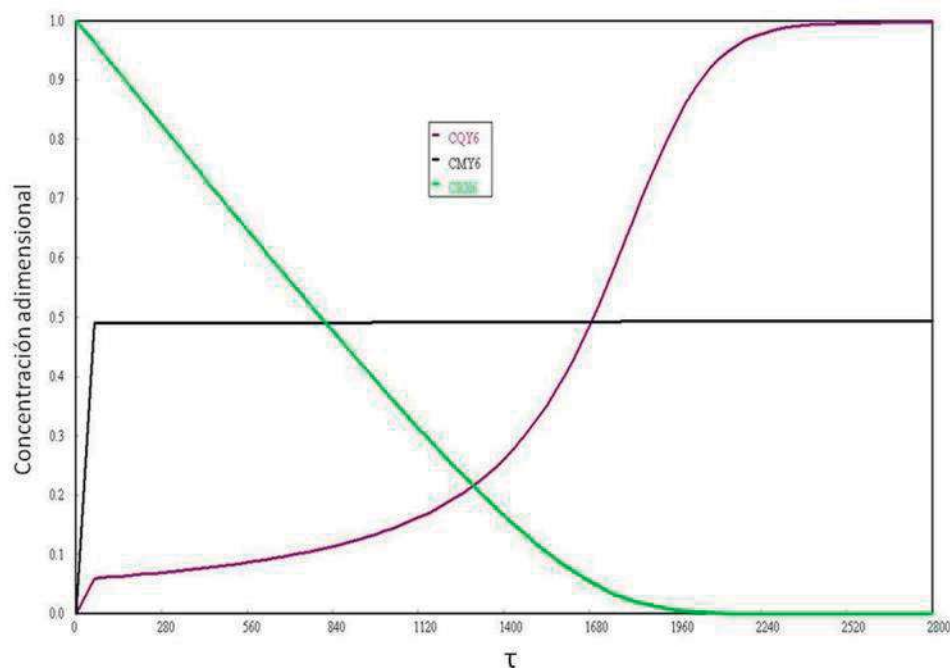


Figura IV.1-7 Comportamiento dinámico de las concentraciones en la película ($X = \frac{1}{2}$)

$$\phi^2 = 0.05566 \text{ y } Bi_m = 100.$$

En términos generales, se observa el mismo comportamiento en las figuras IV.1-8, IV.1-9 y IV.1-10 que para sus análogas con número de Biot bajo, siendo notoria la variación del tiempo para alcanzar el estado estacionario, que como se ha referido anteriormente, es de aproximadamente una tercera parte si no se consideran resistencias a la transferencia de masa con respecto al proceso de SLPTC inicial. Los comportamientos para las especies son los mismos, con la diferencia prevaleciente de que *MY* alcanza una concentración mayor, ya que esta especie es para la cual se ha considerado la condición frontera con resistencias a la transferencia de masa con el número de Biot respecto a la difusividad de esta especie en la fase orgánica y a la constante de solubilidad de la misma. Solo se observa una ligera variación para *QY* al inicio del proceso, en la Figura IV.1-9 se aprecia un pequeño salto a tiempos bajos, en el cual la concentración de *QY* aumenta más rápido que en resto del proceso antes de que se agote el reactivo *RX*, debido a que la mayor presencia de *MY* en el proceso permite una formación más rápida inicial por la reacción de intercambio iónico hasta que se establece la reacción orgánica.

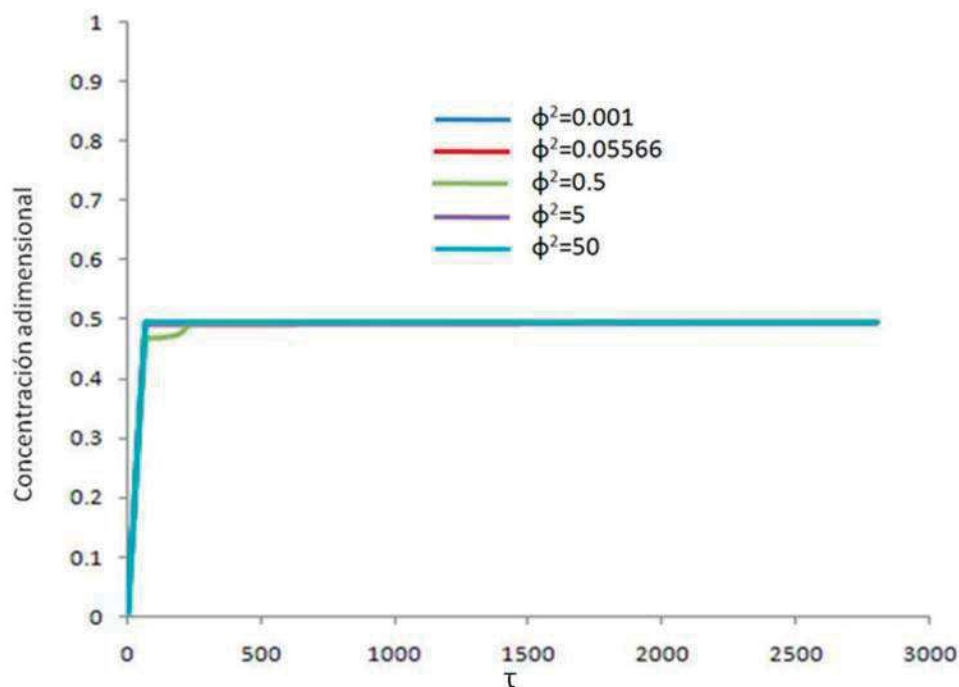


Figura IV.1-8 Comportamiento dinámico de las concentraciones en la película ($X = \frac{1}{2}$) para *MY* con $Bi_m = 100$ y variación del módulo de Thiele.

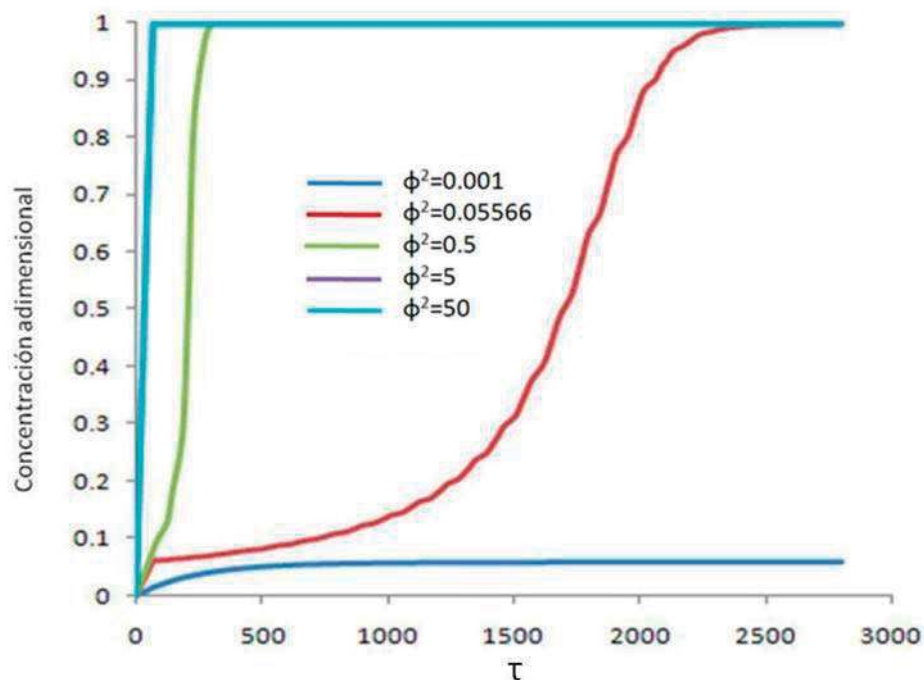


Figura IV.1-9 Comportamiento dinámico de las concentraciones en la película ($X = \frac{1}{2}$) para QY con $Bi_m = 100$ y variación del módulo de Thiele.

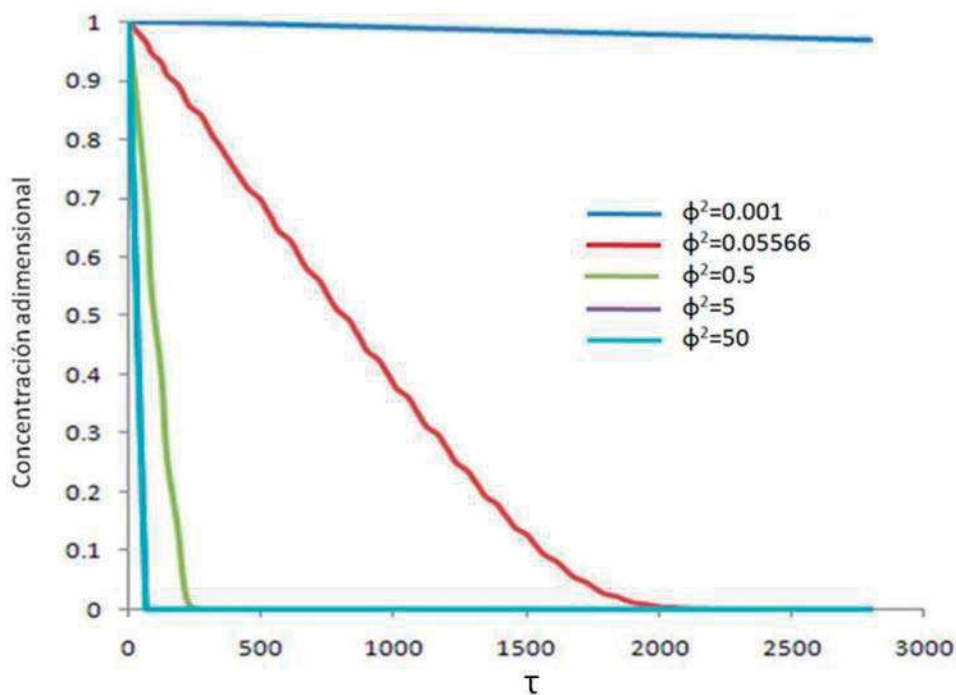


Figura IV.1-10 Comportamiento dinámico de las concentraciones en la película ($X = \frac{1}{2}$) para RX con $Bi_m = 100$ y variación del módulo de Thiele.

IV.2 Efecto de la variación del módulo de Thiele y número de Biot másico en el proceso de SLPTC con solubilización homogénea en estado cuasi-estacionario

Con la finalidad de poder aplicar el método de perturbación, se llevaron a cabo las simulaciones con la finalidad de verificar si es correcta la consideración de estado cuasi-estacionario en el modelo de SLPTC (Figura IV.2-1).

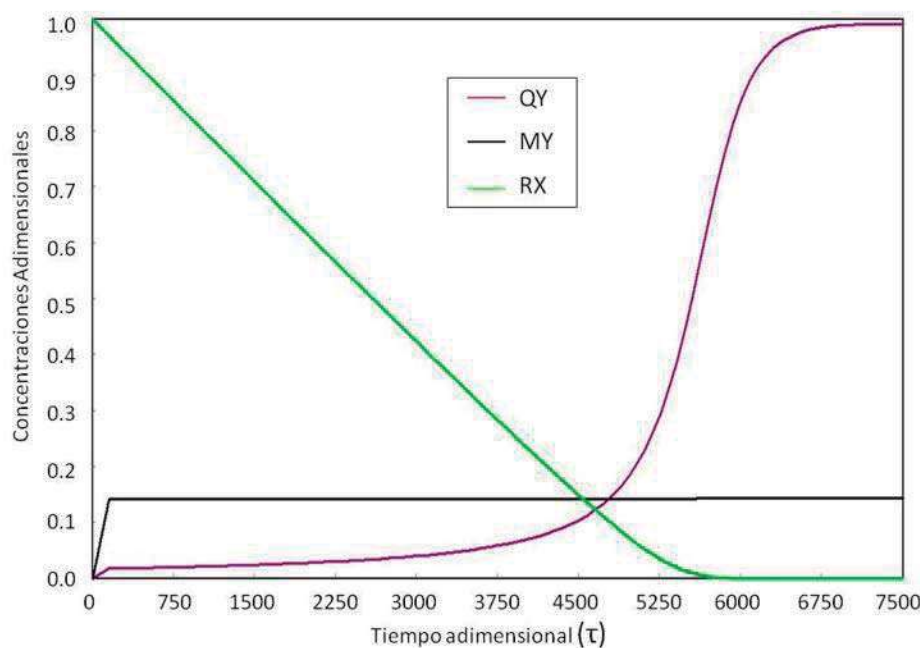


Figura IV.2-1 Comportamiento en estado cuasi-estacionario de las concentraciones en $X = \frac{1}{2}$, $\phi^2 = 0.05$ y $Bi_m = 0.4066$.

Comparando las figuras IV.1-1 y IV.2-1 se aprecia que bajo los valores normales del proceso para el número de Biot y el módulo de Thiele, el proceso presenta el mismo comportamiento para las concentraciones de QY, MY y RX, corroborando con esto que es válida la consideración de estado cuasi-estacionario. Tomando como referencia a la figura IV.1-2, se resolvió el modelo en estado cuasi-estacionario variando los valores de los parámetros adimensionales, con el objetivo de verificar si existe una desviación del comportamiento de las concentraciones al variar las resistencias a la transferencia de masa y la relación de las velocidades de reacción y de transferencia de masa.

De igual forma que en el caso anterior, la variación de los parámetros adimensionales no generó ninguna desviación del comportamiento de las concentraciones (Figuras IV.2-2 y IV.1-2), por lo que es válido considerar estado cuasi-estacionario para el modelo de SLPTC para cualquier valor del número de Biot y módulo de Thiele.

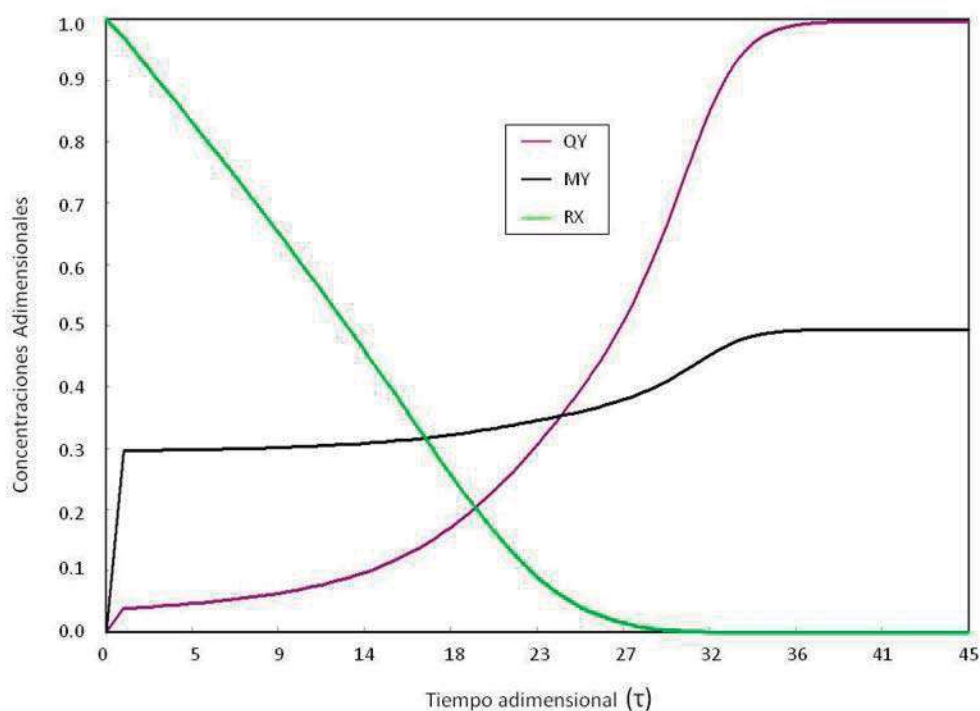


Figura IV.2-2 Comportamiento en estado cuasi-estacionario de las concentraciones en la película ($x = 1/2$) $\phi^2 = 5.0$ y $Bi_m = 100$.

Una vez comprobada la validez del estado cuasi-estacionario, se observa que el modelo no puede ser resuelto mediante la aplicación del método de perturbación, ya que para la ecuación resultante de QY se presenta el término de acumulación, siendo que el método de perturbación puede ser empleado para resolver la variable de posición de segundo orden de una ecuación lineal o no lineal, pero al ser la ecuación diferencial parcial, esta parte del modelo no puede ser resuelta mediante esta técnica, solo la ecuación de MY presenta las características adecuadas para el método, mientras que RX se podría resolver con el uso de alguna técnica de linealización al ser una ecuación diferencial ordinaria no lineal. Considerando lo anterior, se llevó el modelo al estado estacionario para poder obtener la densidad de flujo másico mediante el método de perturbación.

IV.3 Efecto de la variación del módulo de Thiele y número de Biot másico en el proceso de SLPTC con solubilización homogénea en estado estacionario

Resolviendo es estado estacionario, se desprecia el comportamiento de RX del sistema, ya que su concentración solo es función del tiempo, el análisis se realiza solo en función de la posición adimensional a lo largo del espesor de la película, para la Figura IV.3-1, se observa el comportamiento de QY , en base a las condiciones a la frontera, QY es una especie intermediaria dentro de la película, cuya formación es producto de la reacción de intercambio iónico entre el catalizador de transferencia entre fases QX y la sal inorgánica disuelta MY , y es reactivo de la reacción orgánica con RX , estas dos reacciones solo ocurren dentro de la película, ya que la densidad de transferencia de masa en ambas fronteras del sistema es cero. En dicha figura se puede observar como la concentración de QY en estado estacionario se mantiene muy cerca de la unidad ya que solo se establece como un intermediario siendo su concentración constante dentro de la película. Su concentración no es la unidad ya que requiere una pérdida pequeña para alcanzar el equilibrio entre las reacciones de intercambio iónico y orgánica. En la Figura IV.3-2, el perfil de MY es lineal respecto a la posición, teniendo su mayor concentración en el extremo más cercano al sólido correspondiente, la condición a la frontera del lado derecho del sistema para MY , establecido el tipo de régimen, ya que se considera que son importantes la velocidad a la transferencia de masa y de reacción, las reacciones se llevan a cabo dentro de la película que se genera entre la sal disuelta y la fase orgánica, por lo tanto, para establecer la formación de esta película, se determina que la concentración de MY en la frontera derecha es de cero, apreciándose esto en la Figura IV.3-2 para el perfil de MY .

Variando el módulo de Thiele para establecer si la etapa controlante del proceso SLPTC es la velocidad de reacción o la velocidad de transferencia de masa, se aprecia en las dos figuras inmediatas anteriores, que los perfiles no son afectados de forma apreciable por el módulo de Thiele.

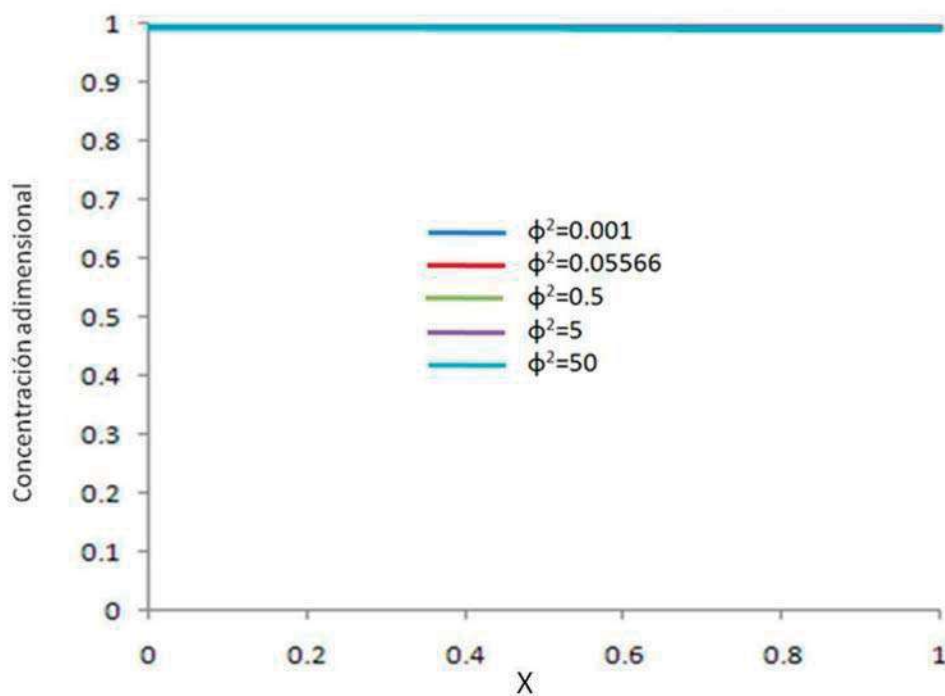


Figura IV.3-1 Perfiles de concentración para QY con $Bi_m = 0.4066$ y variación del módulo de Thiele.

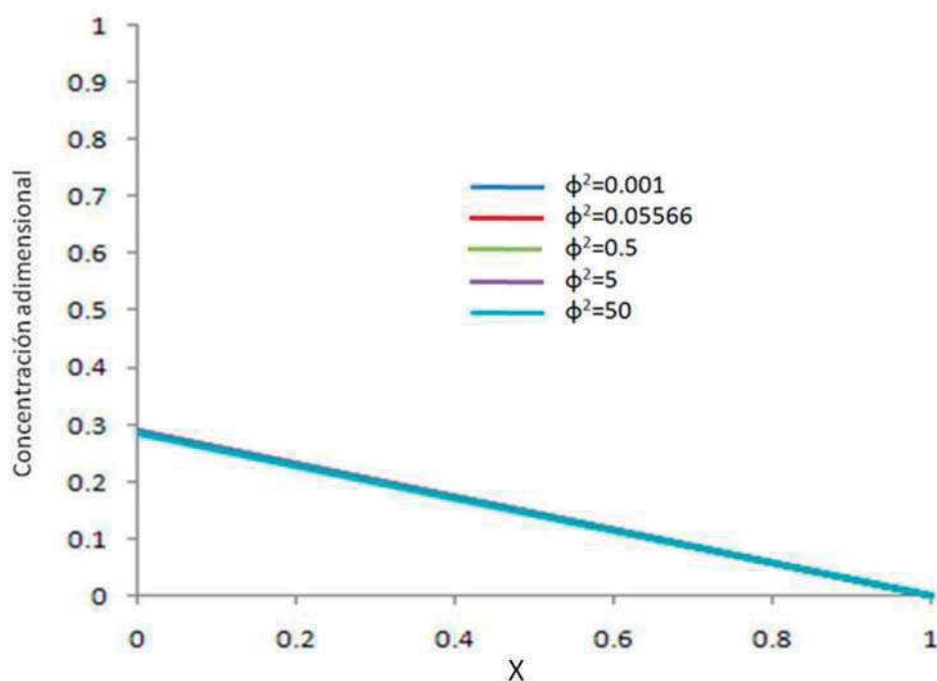


Figura IV.3-2 Perfiles de concentración para MY con $Bi_m = 0.4066$ y variación del módulo de Thiele.

En las Figuras IV.3-3 y IV.3-4, como ya se ha referido anteriormente, se observa nuevamente que los perfiles de concentración para *QY* y *MY* no varían con respecto al número de Thiele. Para el caso del perfil de concentración de *QY*, tampoco varía en función del número de Biot, ya que en estado estacionario se mantiene su concentración adimensional muy cercana a la unidad para el proceso considerando y sin considerar resistencias a la transferencia de masa.

Para *MY*, se corrobora que sin considerar resistencias a la transferencia de masa, su concentración del lado izquierdo del sistema es su concentración de saturación en la fase orgánica, siendo esta la máxima concentración que puede alcanzar en el proceso y llega hasta cero del lado derecho cumpliendo de esta forma lo establecido por su condición frontera. *MY* presenta, de igual forma que considerando resistencias a la transferencia de masa, un perfil lineal a lo largo de la película, pero a diferencia que con el Biot másico de 0.4066, la concentración disponible que se ha solubilizado en la fase orgánica es de casi el triple con respecto al proceso original de SLPTC.

La información obtenida, permite hacer un análisis para la densidad de flujo másico en las fronteras del proceso, además de que permite dar detalles de procesos de alimentación continua, en las que el sólido *MY* y el reactivo sólido *RX* sean alimentados constantemente mientras que las reacciones ocurren solo dentro de la película formada entre las fases de la sal disuelta y el sustrato orgánico. Con este fin, se observa que no es necesario estar alimentando el catalizador, solo por las probables pérdidas al alcanzarse el estado estacionario, ya que en base al sistema de reacción, presenta un comportamiento semejante al intermediario del catalizador activado *QY*. De igual forma se observa que la sal inorgánica *MY* es consumida en una región específica del sistema y que es aprovechada completamente por el catalizador para transportarla hasta el sustrato orgánico de una forma efectiva.

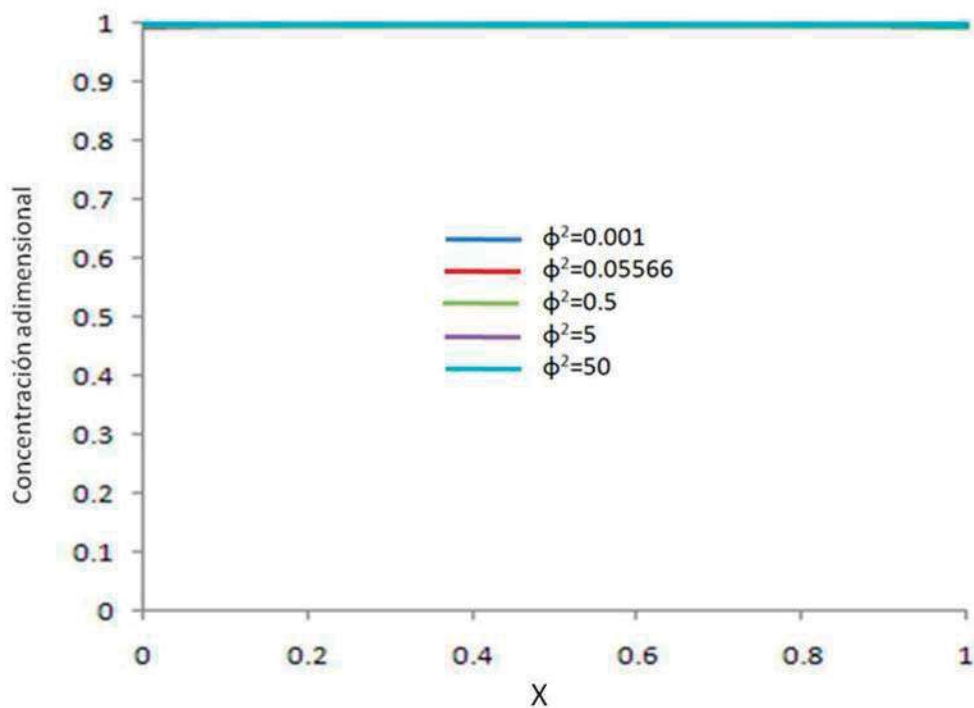


Figura IV.3-3 Perfiles de concentración para QY con $Bi_m = 100$ y variación del módulo de Thiele.

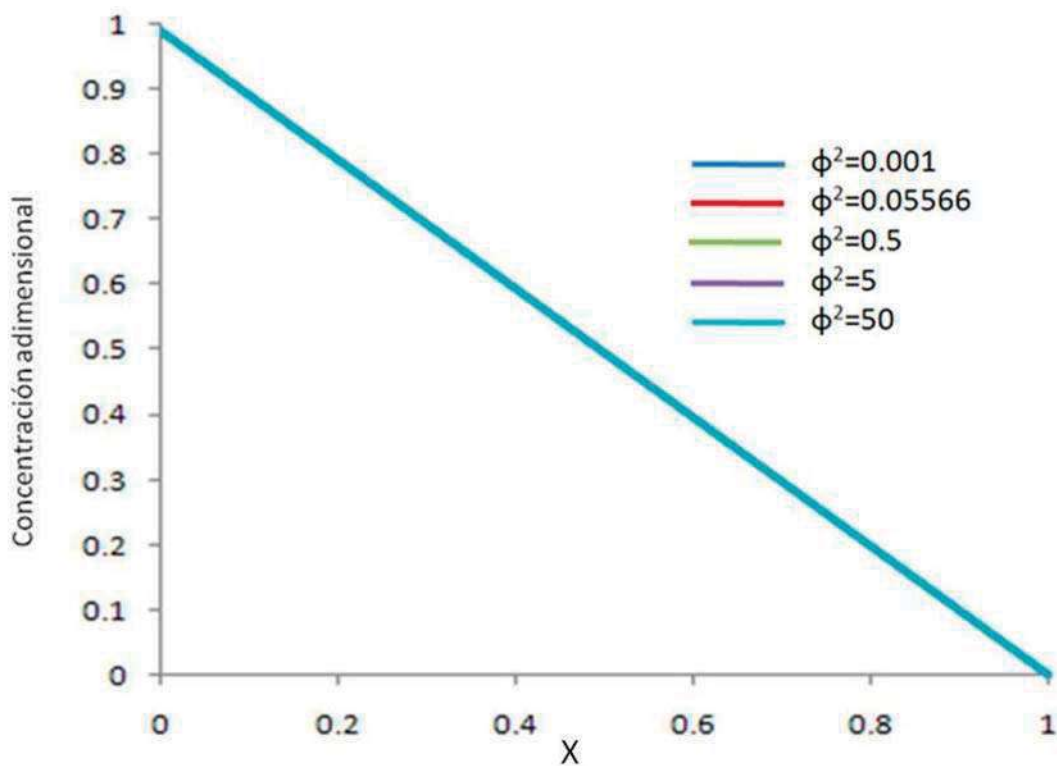


Figura IV.3-4 Perfiles de concentración para MY con $Bi_m = 100$ y variación del módulo de Thiele.

IV.4 Efecto de la variación del módulo de Thiele y número de Biot másico en el proceso de SLPTC con solubilización homogénea en estado estacionario empleando un método de perturbación

Para el análisis mediante el método de perturbación, se determinó de forma numérica la densidad de flujo másico para MY en la frontera derecha ya que, en base la ecuación III.3.3-8, si se evalúa esta ecuación en la condición frontera en $X = \delta$, se tiene la ecuación IV.4-1.

$$D_{MY} \left. \frac{dC_{MY}}{dx} \right|_{x=\delta} + D_{QY} \left. \frac{dC_{QY}}{dx} \right|_{x=\delta} = -a_1 \quad (\text{IV.4-1})$$

Debido a que el flux difusivo para QY en esta frontera es cero (Ec. IV.4-2).

$$D_{MY} \left. \frac{dC_{MY}}{dx} \right|_{x=\delta} = -a_1 \quad (\text{IV.4-2})$$

En base al método de perturbación, de forma adimensional se tiene la condición frontera (Ec. IV.4-3).

$$\left. \frac{d\hat{C}_{MY}}{dx} \right|_{X=1} = -\phi_2 \quad (\text{IV.4-3})$$

De esta forma se determina de las simulaciones hasta ahora hechas el valor del flux mediante el cociente de la diferencia entre las concentraciones por la diferencia de la posición, mientras que el método de perturbación proporciona el valor del flux en la ecuación III.3.3-94 al comprobarse que se cumplen las condiciones a la frontera de las especies y a que se alcanza el equilibrio en el sistema.

Con base a esto se hacen los comparativos para varios valores del módulo de Thiele y del número de Biot con la finalidad de observar hasta que parámetros el método de perturbación funciona satisfactoriamente para predecir los valores del flux difusivo.

Se llevaron a cabo las simulaciones con variación del número de Thiele con resistencias a la transferencia de masa y sin considerarlas. Para la Figura IV.4-1 la densidad de flujo másico se mantiene en un valor entre 0.29 y 0.30 con forme aumenta el número de Thiele y se consideran resistencias a la transferencia de masa, se observa como el método de perturbación predice de una forma satisfactoria los valores del flux difusivo, aunque conforme aumenta el número de Thiele, el error de predicción aumenta, pero este aumento en el error es insignificante, ya que para el número de Thiele que se consideró como más alto, el error en la predicción del método de perturbación fue de menos del 1% y para el número menor de Thiele, el error fue de menos del 0.5%. En base a lo anterior, se esperaría que el método de perturbación dejara de ser satisfactorio para números de Thiele por arriba de 3000, con un error aproximado del 8%.

Para la Figura IV.4-2, donde no se consideran resistencias a la transferencia de masa, el método de perturbación predice, de igual forma, de manera satisfactoria la densidad de flujo de masa para MY en la frontera en $X=1$. El error disminuye con respecto al proceso con resistencias a la transferencia de masa, por lo que el error se encuentra dentro de los parámetros adecuados, ya que igualmente el error aumenta con forme aumenta el número de Thiele, teniendo para un número de Thiele de 50 un error de 0.2%, prediciéndose que el método falle para valores por encima de un número de Thiele de 5000, con un error aproximado del 8%.

En base a lo anterior se establece que el método de perturbación predice de forma satisfactoria la densidad de flujo másico del proceso en la frontera de $X=1$ para valores adecuados del número de Thiele, considerando que el proceso presente o no resistencias a la transferencia de masa. Además, al analizar que el error en la determinación de la densidad de flujo másico es relativamente pequeño y conforme aumenta el número de Thiele este error aumenta, esto es congruente con el método, ya que linealiza el término de la velocidad de reacción que es función del módulo de Thiele y con forme este aumenta, el término de reacción es más importante en el comportamiento de la solución alejándose así de la aproximación que se hace al linealizar.

Se observa de igual forma que la densidad de flujo másico aumenta si el número de Biot aumenta y viceversa.

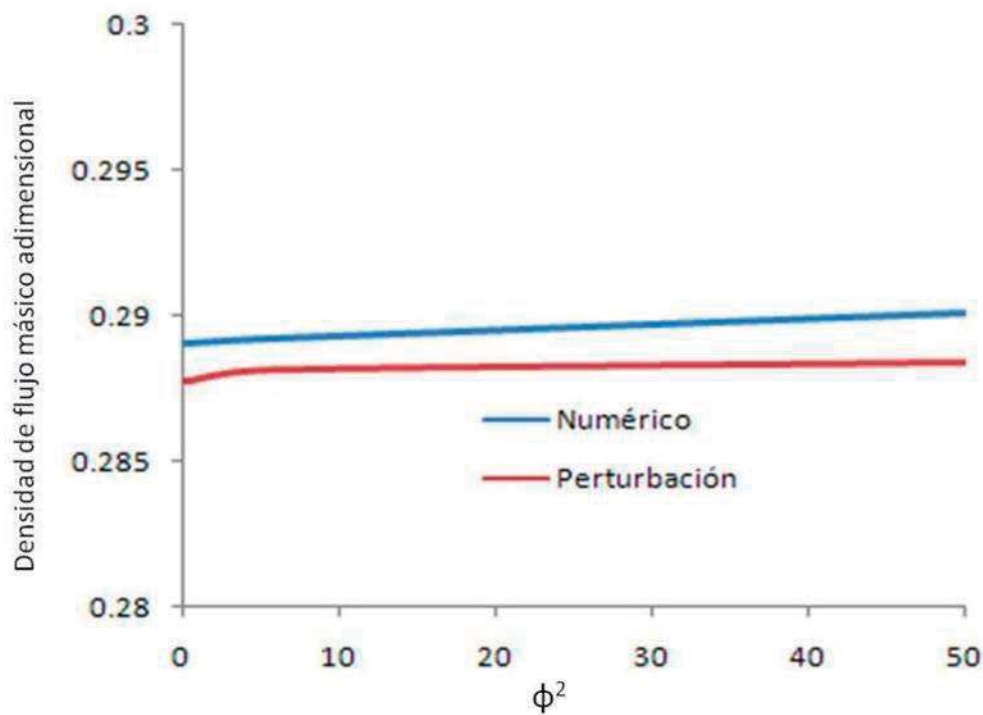


Figura IV.4-1 Comparativo de la densidad de flujo másico en función del número de Thiele para $Bi_m=0.4066$.

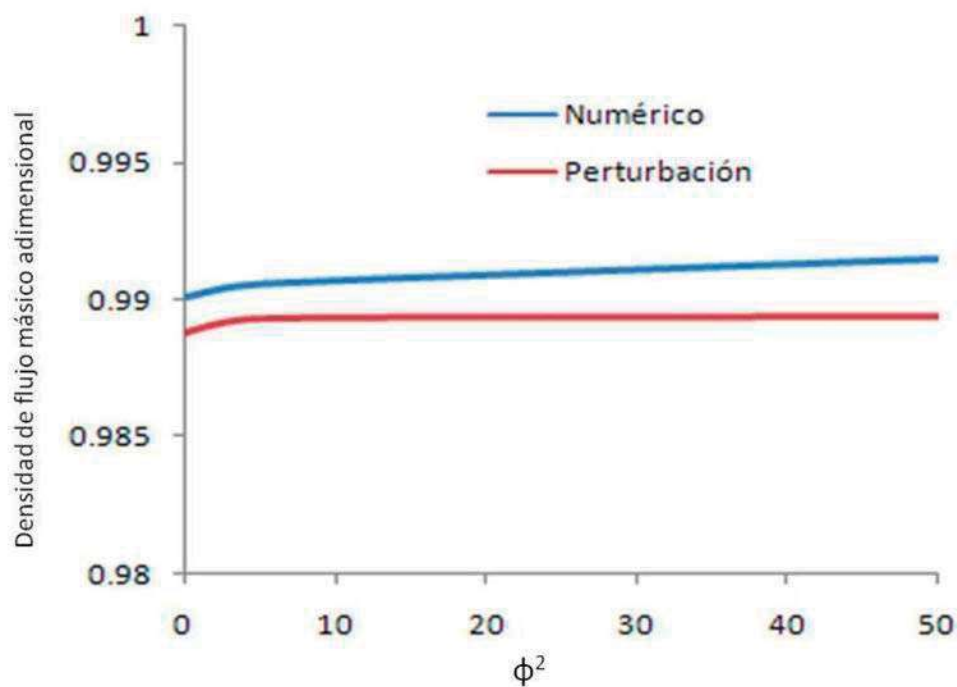


Figura IV.4-2 Comparativo de la densidad de flujo másico en función del número de Thiele para $Bi_m=100$.

Realizando las simulaciones para variaciones del número de Biot, se corrobora que el método de perturbación mejora su predicción conforme aumenta el número de Biot, en la Figura IV.4-3 se observa que el método de perturbación predice de forma satisfactoria la densidad de flujo másico en función a las resistencias a la transferencia de masa. La Figura IV.4-4 muestra las mismas condiciones de simulación, solo que con la escala de las abscisas para valores más pequeños, ya que el error más grande para la predicción de la densidad de flujo másico se observó a altos valores para la resistencia a la transferencia de masa, teniendo un error del 2.5% para un número de Biot de 0.001, para valores aun más pequeños de Biot (resistencias a la transferencia de masa muy altas) del orden de 0.0001, el error aumenta hasta casi el 10%.

Con esto se verifica que el método de perturbación funciona correctamente para predecir la densidad de flujo másico para condiciones normales de operación en los sistemas de SLPTC en solubilización homogénea.

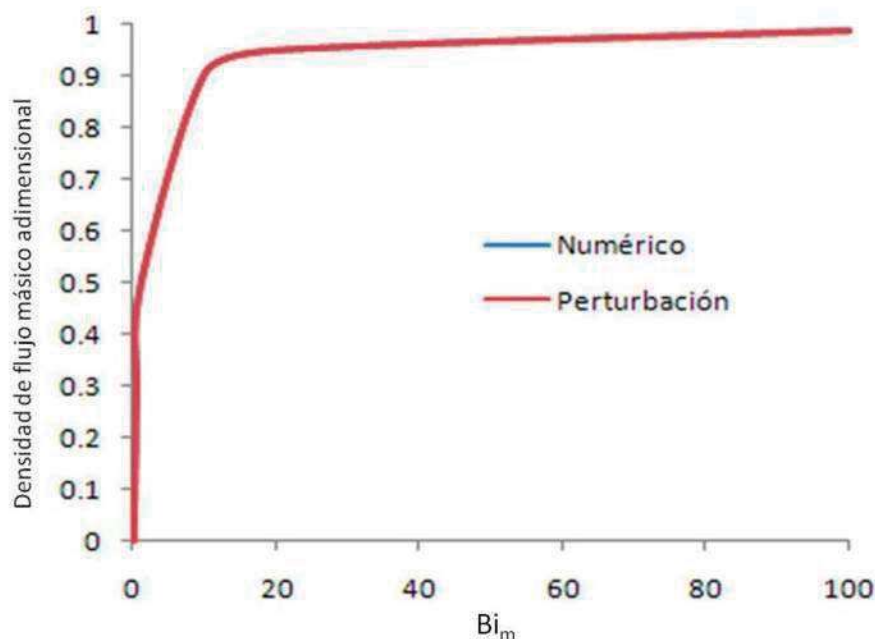


Figura IV.4-3 Comparativo de la densidad de flujo másico en función del número de Biot másico para $\phi^2 = 0.05566$.

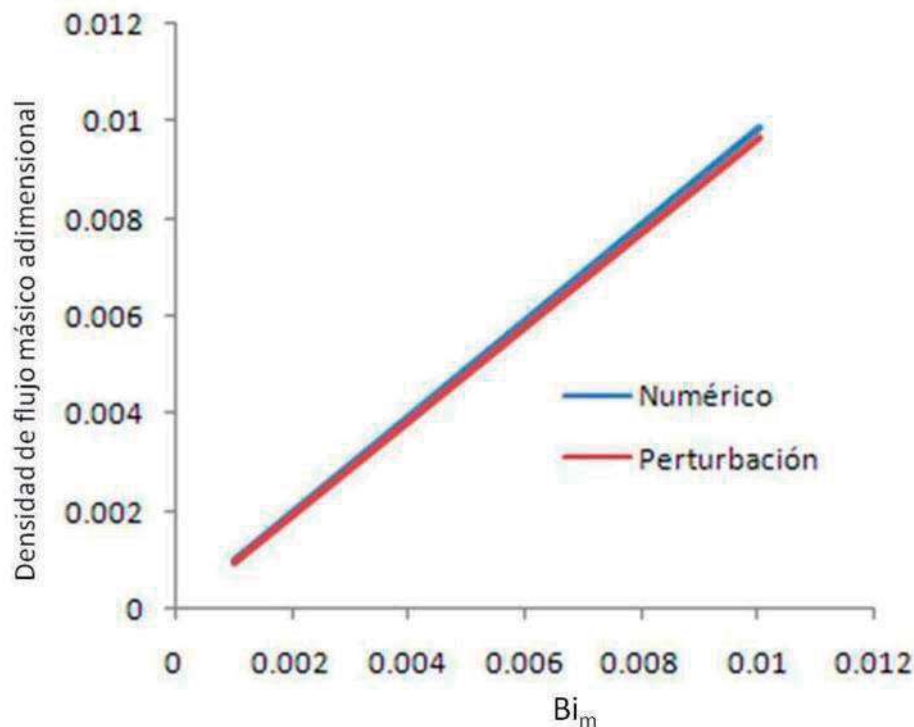


Figura IV.4-4 Comparativo de números pequeños de la densidad de flujo másico en función del número de Biot másico para $\phi^2 = 0.05566$.

Otra determinación interesante que se puede obtener mediante el método de perturbación es el factor de mejora, que establece la relación que existe en el proceso si se considera que en el proceso no existe reacción química con respecto al proceso con reacción química, este parámetro es empleado normalmente para procesos de absorción, donde la transferencia de masa es lenta y se agrega algún agente reactivo que aumente la transferencia de masa de las especies en las fronteras. Aplicando este concepto al proceso de SLPTC, nos da información de la ventaja que tiene el empleo de un agente de transferencia entre fases en la reacción de intercambio iónico respecto a que simplemente se diera la solubilización de la sal inorgánica en la fase orgánica.

En las Figuras IV.4-5 y IV.4-6 se observa el comportamiento del factor de mejora en función del número de Thiele con resistencias a la transferencia de masa y sin ella, se aprecia que el factor de mejora es casi la unidad, por lo que el flux difusivo con reacción química no varía sustancialmente con respecto al flux difusivo sin reacción química. Se aprecia un aumento en el factor de mejora con un aumento en la velocidad de reacción por el aumento del número de Thiele. Siendo riguroso el análisis, el factor de mejora aumenta muy poco en función del número

de Thiele, ya que para una variación de 0 a 50 en el número de Thiele, el aumento en el factor de mejora es del orden de 0.0025 considerando resistencias a la transferencia de masa, y del orden de 0.0004 sin considerar resistencias a la transferencia de masa.

En la Figura IV.4-7 se observa que el factor de mejora permanece casi constante con la variación del número de Biot, con un aumento del orden de 0.0001 para números de Biot de 0.001 a 100.

Por lo tanto se puede decir que el factor de mejora no presenta variaciones significativas por efecto de los parámetros adimensionales del módulo de Thiele y el número de Biot, manteniéndose para todos los casos muy cercano a la unidad, por el caso contrario para la densidad de flujo másico se observa que presenta variaciones en función del módulo de Thiele y el número de Biot.

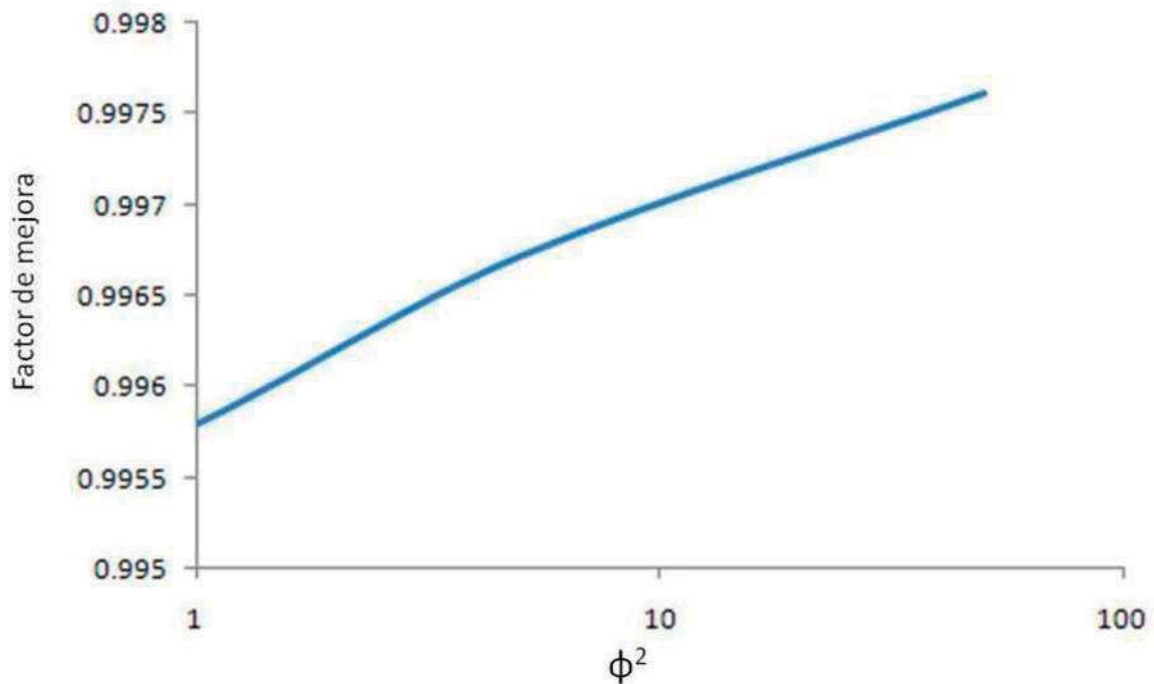


Figura IV.4-5 Comportamiento del factor de mejora en función del número de Thiele con $Bi_m=0.4066$.

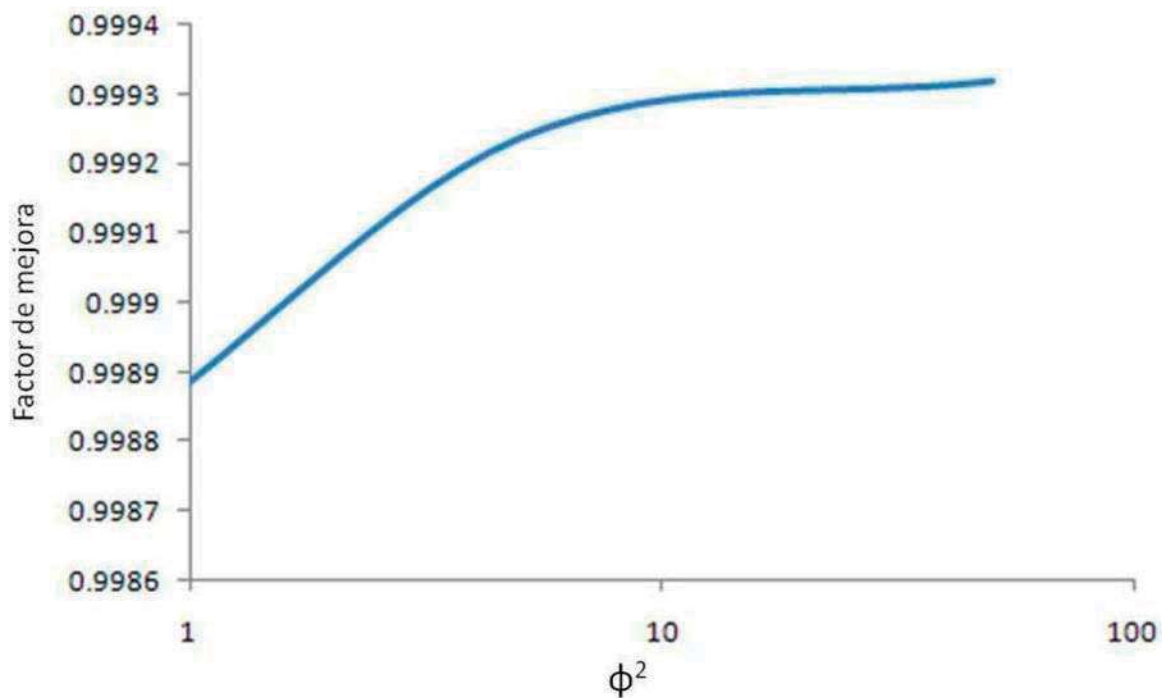


Figura IV.4-6 Comportamiento del factor de mejora en función del número de Thiele con $Bi_m=100$.

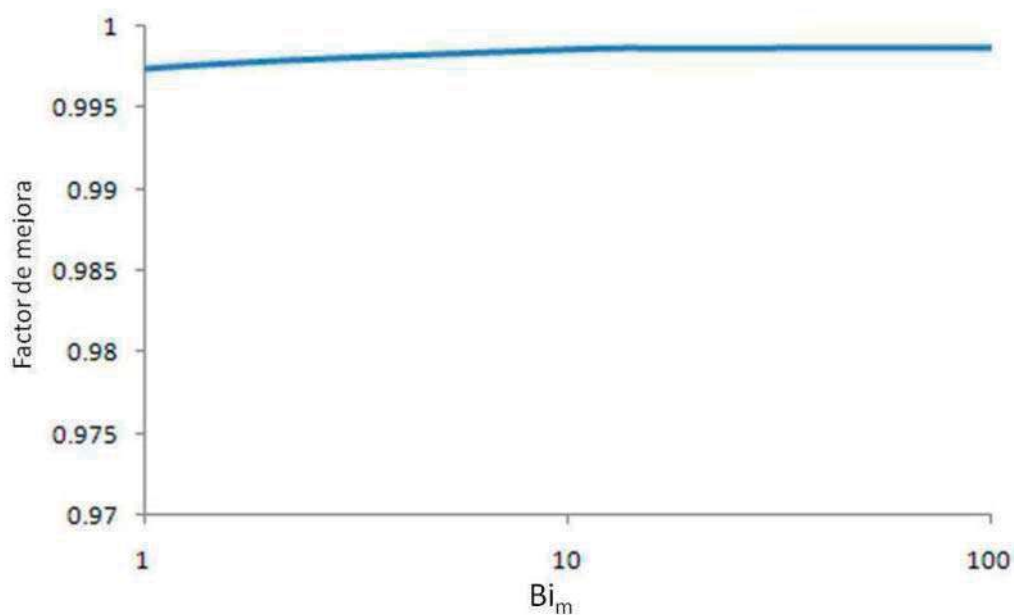


Figura IV.4-7 Comportamiento del factor de mejora en función del número de Biot másico para $\phi^2 = 0.05566$.

CONCLUSIONES

Se replanteó un modelo matemático para un proceso SLPTC con solubilización homogénea en condiciones isotérmicas y en estado transitorio, en base a las consideraciones del modelo desarrollado por Naik y Doraiswamy (1997), corrigiéndose la condición de frontera donde se establecen las resistencias a la transferencia de masa externas en una de las fronteras de la película en la fase líquida.

Se desarrolló una solución analítica aproximada para el modelo en estado estacionario mediante un método de perturbación empleado en otros trabajos (Meldon y col., 2007), con esto se obtuvieron ecuaciones explícitas para la densidad de flujo másico y para parámetro del factor de mejora. De igual forma, se desarrolló la solución numérica del problema en estado transitorio mediante un método acoplado de diferencias finitas con Runge-Kutta y para el estado estacionario se empleó el método de diferencias finitas con la finalidad de obtener los resultados presentados por Naik y Doraiswamy (1997) y estudiar el efecto de la variación del módulo de Thiele y del número de Biot másico sobre el comportamiento de las especies del proceso SLPTC. Se observó que para estos procesos SLPTC es más importante el parámetro del número de Biot que el módulo de Thiele, ya que la resistencia a la transferencia de masa más importante se da en la interfase con la relación entre la difusividad y el coeficiente de transferencia de masa y no en la fase interna donde ocurre la reacción. El replanteamiento de la condición frontera permitió una mejor comprensión del proceso ya que considera la variación del flux difusivo en función de la concentración, la solubilidad y la difusividad del reactivo sólido en la fase orgánica.

El método de perturbación reprodujo satisfactoriamente los valores la densidad de flujo másico para cualquier número de Biot másico y para valores de entre 0.001 y 50 del módulo de Thiele, presentando un error menor del 1% y permitió obtener una expresión para el factor de mejora para procesos de catálisis de transferencia entre fases, el cual permite obtener una referencia de la ventaja de emplear estos catalizadores. El tiempo de procesamiento de cómputo se vio drásticamente disminuido en comparación de la solución numérica del problema. De igual forma, un estudio más detallado de las expresiones empleadas por el método de perturbación podría dar más información sobre el proceso de SLPTC. Por lo que este trabajo deja la opción de aplicar el método de perturbación en otros procesos de difusión-reacción más complejos en donde se establezcan equilibrios locales con cinéticas no lineales más complejas.

BIBLIOGRAFÍA

- **Angeletti E., Tundo P. y Venturello P. (1983)**, “Gas-Liquid Phase Transfer Catalysis: Catalytic and Continuous Transesterification Reaction”, *J. Org. Chem.*, Vol. 48, pág. 4106.
- **Asai S., Nakamura H. y Furuichi Y. (1992)**, “Alkaline hydrolysis of n-butyl acetate with phase transfer catalysis Aliquat 336”, *A.I.Ch.E. J.*, Vol. 38, pág. 397.
- **Balakrishnan T., Hari Babu S. y Shabeer T. K. (1993)**, “Triphase catalysis II. Alkylation of phenylacetone with 1-bromobutane catalyzed by aqueous NaOH and polyetirene-supported benzyltriethylmmonium chloride”, *J. Poly Sci. Polym. Chem.*, Vol. 31, pág. 317.
- **Balakrishnan T. y Jayachandran J. P. (1995)**, “New multi-site phase transfer catalysis for the addition of dichlorocarbene to styrene”, *J. Chem. Soc.* pág. 2081.
- **Bhattacharya V. A., Dolling U., Grabowski, E. J. J., Krady S., Ryan, K. M. y Weinstock L. M. (1986)**, “Enantioselective Robinson Annulations via Phase Transfer Catalysis”, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, Vol. 25, págs. 476-477.
- **Brandstrom A. (1977)**, “Principles of phase transfer catalysis by quaternary ammonium salts”, *Adv. Phys. Org. Chem.*, Vol. 15, págs. 267-273.
- **Brunell D. J. (1987)**, “Stable catalysts for phase transfer at elevated temperatures in Phase-transfer catalysis: new chemistry, catalysis and applications”, *American Chemical Society*, pág. 38.
- **Dolling U. H., Davis P. y Grabowski E. J. (1984)**, “Efficient Catalytic Asymmetric Alkylations. 1. Enantioselective Synthesis of (+)-Indacrinone via Chiral Phase-Transfer Catalysis”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 106, págs. 446-447.
- **Doraiswamy L. K. y Sharma M. M. (1984)**, “Heterogeneous Reactions. Analysis, examples and reactor desing. Vol. II”, John Wiley and Sons.

- **Evans K. J. y Palmer H. J. (1981)**, “The importance of interphase transport resistances on phase transfer catalyzed reaction”, *A.I.Ch.E. Symp. Ser.*, 77.
- **Halpern M. y Crick D. (2002)**, “Top 10 opportunities to improve process performance and profit using Phase Transfer Catalysis”, *Ind. Pha. Trans.Cat.*, págs. 2-16.
- **Halpern M. (2005)**, “Achieving competitive advantage using phase-transfer catalysis in generic pharmaceuticals and agrochemicals”, *Ind. Pha. Trans.Cat.* págs. 18-26.
- **Hodge P., Khoshdel E. y Waterhouse J. (1984)**, “Examples of Triphase Reactions Involving a Crosslinked Polymer, a Solid and a Liquid Phase”, *Makromol. Chem.*, Vol. 185, págs. 489-497.
- **Hwu D. H., Hwang C., Shih Y. P., Yeh M. Y. y Chao C. L. (1992)**, “Kinetics of the synthesis of benzyl ethers using tertiary amines as catalysts”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 31, pág. 177.
- **Jarrouse M.J. (1951)** “The influence of quaternary ammonium chloride on the reaction of labile hydrogen compounds and chloride-substituted chlorine derivatives”, *C.R. Acad Sci.Ser.*, págs 232, 1424.
- **Kondo S., Takesue M., Suzuki M., Kunisada H. y Yuki Y. (1994)**, “Polystyrene-supported dimethylformamides as phase transfer catalysis in solid-solid-liquid system”, *J. M. S. Pure Appl. Chem.*, Vol. 31, pág. 2033.
- **Landini y col. (1977)**, “Mechanism of phase transfer catalysis”, *Chem. Soc. Comm.*, pág. 112.
- **Lavelle P. (1986)**, “Phase transfer catalysis”, *Spec. Chem.*, págs. 6, 16, 18, 20.
- **Makosza M. (1975)**, “Two-phase reactions in the chemistry of carbanions and halocarbenes. A useful tool in organic synthesis”, *Pure App. Chem.*, págs. 439-443.

- **Melville J. B. y Goddard J. D. (1988).** “A solid-liquid phase transfer catalysis in rotating-disk flow”, *Ind. Engng. Chem.*, Vol. 27, pág. 551.
- **Melville J. B. y Yortos Y. C. (1986),** “Phase transfer catalysis with rapid reaction”, *Chem. Eng. Sci.*, págs. 41-53.
- **Meldon J. H., Olawoyin O., y Bonanno D. (2008),** “Analysis of Mass Transfer with Reversible Chemical Reactions”, *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 46, págs. 6140-6146.
- **Naik S. y Doraiswamy L. (1997),** “Mathematical modeling of solid-liquid phase transfer catalysis”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 45, págs. 134-145.
- **Neumann R. y Sasson, Y. (1984),** “Mechanism of Base-Catalyzed Reactions in Phase-Transfer Systems with Poly(ethylene glycols) as Catalysts. The Isomerization of Allylanisole”, *J. Org. Chem.*, Vol. 49, págs. 3448-3451.
- **Ohtani N., Ohta T., Hosoda Y. y Yamashita T. (2004),** “Phase Behavior and Phase Transfer Catalysis of Tetrabutylammonium Salts. Langmuir”, *J. Org. Chem* págs. 20, 409.
- **Ohtani N. (2001),** “Solubility Behavior of Benzyl-hexadecyl-dimethyl-ammonium Salts in Oils” . *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 132, 189.
- **Rabinovitz M., Cohen Y. y Halpern M. (1986),** “Hydroxide ion initiated reactions under phase transfer catalysis conditions: mechanism and implications”, *Angew. Chem. Int.* pág. 25-56.
- **Romano U., Tesei R., Mauri M. M. y Rebora, P. (1980),** “Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol, Carbon monoxide, and Oxygen Catalyzed by Copper Compounds”, *Znd. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol. 19, págs. 396-403.
- **Shaffer T. D. y Kramer M. C. (1990),** “Bimechanistic phase transfer catalyzed polythioethefivayion”, *Makromol. Chem.*, Vol. 191, pág. 3157.

- **Solaro R., D'Antone S. y Chiellini E. (1980)**, "Heterogeneous ethylation of phenylacetonitrile", *J. Org. Chem.*, Vol. 45, pág. 4179.
- **Starks M. (1971)**, "Phase Transfer Catalysis: I. Heterogeneous reactions involving anion transfer by quaternary ammonium and phosphonium salts", *J. Am. Chem Soc.*, págs. 93,195.
- **Starks M. (1990)**, "Quaternary ammonium salts as phase transfer catalysts in industrial applications of surfactants", *The Royal Society of Chemistry*, pág. 165.
- **Starks M., Liotta C.L. y Halpern M. (1994)**, "Phase transfer catalysis: fundamentals, applications and industrial perspectives", *Chapman and Hall*.
- **Totten G. E. y Clinton N. A. (1988)**, "Poly(ethylene glycol) derivatives as phase transfer catalysis and solvents for organic reactions", *J. Macromol. Sci. Rev., Makromol Chem.*, Capítulo 28, pág. 293.
- **Tundo P. y Selva M. (1995)**, "Simplify gas-liquid phase transfer catalysis", *Chemtech*, Vol. 25, pág. 31.
- **Wang M. L. y Yang H. M. (1996)**, "Dynamic model of triphase catalytic reaction", *Ind. Eng. Chem.*, pág. 31.
- **Wang M. L. y Wu H. S. (1991)**, "Kinetic and mass transfer studies of a sequential reaction by phase transfer catalysis", *Chem. Eng. Sci.*, pág. 46.
- **Yadav G. D. (2004)**, "Insight into Green Phase Transfer Catalysis", *Top. Catal.* 2004, 29 (3-4), 143.
- **Yadav G. D. y Jadhav Y. B. (2002)**, "Investigation of Role of Omega Phase in and Kinetics of Intensification of Rates of Solid-Liquid-Phase Transfer Catalyzed Reaction. Langmuir", *Chem. Eng, Sci* 18 (16), 5995.
- **Yadav G. D., Lande S. V., (2005)**, "Novelties of Reaction in the Middle Liquid Phase in Tri-Liquid-Phase Transfer Catalysis: Kinetics of Selective O-Alkylation of Vanillin with Benzyl Chloride", *Appl. Catal.*, págs. 267-287.

- **Yadav G. D. y Naik S. S. (2001)**, “Novelties of Liquid-Liquid-Liquid Phase Transfer Catalysis Alkoxylation of p-Chloronitrobenzene”, *Catal. Today*, 66 (2), 345.
- **Yadav G. D. y Lande S. V. (2006)**, “Novelties of Kinetics of Chemoselective Reduction of Citronellal to Citronellol by Sodium Borohydride under Liquid-Liquid-Phase Transfer Catalysis”, *J. Mol. Catal., A: Chem.* 7 (1-2), 253.
- **Yamashita T., Yasueda H., Nakatani N. y Nakamura N. (1978)**, “Asymmetric Reactions. 111. The Asymmetric Synthesis of Methyl- 2-Phenyl Propionate In the Presence of Chiral Polymers”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* Vol. 51, págs. 1183-1185.
- **Yufit S. S. (1995)**, “Some problems in PTC theory: solvation, crystalline lattice strength and topology”, *Chem. Bull*, pág. 44.

APÉNDICES

Apéndice 1. Programación del algoritmo generado mediante la aplicación del método de perturbación.

El lenguaje empleado para la programación fue FORTRAN, y la técnica de búsqueda de la solución fue una regla áurea. El programa quedó como se muestra a continuación.

```
PROGRAM PERTURBACION1
  REAL*8 thiele, alfa, w, gamma, Bi, teta, QY01, QY02, QY03, QY04,
&D, QYL, MY01, MY02, MY03, MY04, z1, z2, z3, z4, DMY01, DMY02, DMY03, DMY04, k1
&COND1, COND2, COND3, COND4, FI21, FI22, FI23, FI24
  OPEN(UNIT=1, FILE='Resultados.txt')
  WRITE(*,*)'INTRODUZCA EL VALOR DE thiele'
  READ(*,*)thiele
  WRITE(*,*)'INTRODUZCA EL VALOR DE Bim'
  READ(*,*)Bi
  WRITE(*,*)'INTRODUZCA EL VALOR DE QYL'
  READ(*,*)QYL
  alfa=0.01
  K=10.0
  w=2.0
  gamma=0.3333
  teta=w*gamma
  k1=K/alfa
  QY04=0.999
  QY01=0.0
10  D=QY04-QY01
    QY02=QY01+(0.382*D)
    QY03=QY01+(0.618*D)
    MY01=QY01/(k1*(1-QY01))
    z1=thiele+(thiele*MY01/teta)-(thiele*QY01)+(thiele*alfa/(k*teta))
```

```

FI21=MY01+teta*(QY01-QYL)
DMY01=- (FI21*k1*teta*(1-QY01)/(1+k1*MY01+teta*k1*(1-QY01)))*(teta/
&(z1*((1+EXP((2*z1)))/(1+EXP((2*z1))))))
COND1=z1*DMY01*((1+EXP((2*z1)))/(1+EXP((2*z1))))-FI21/(1+teta*k1*
&((1-QY01)/(1+k1*MY01)))-Bi*(1-MY01-DMY01)
MY02=QY02/(k1*(1-QY02))
z2=thiele+(thiele*MY02/teta)-(thiele*QY02)+(thiele*alfa/(k*teta))
FI22=MY02+teta*(QY02-QYL)
DMY02=- (FI22*k1*teta*(1-QY02)/(1+k1*MY02+teta*k1*(1-QY02)))*(teta/
&(z2*((1+EXP((2*z2)))/(1+EXP((2*z2))))))
COND2=z2*DMY02*((1+EXP((2*z2)))/(1+EXP((2*z2))))-FI22/(1+teta*k1*
&((1-QY02)/(1+k1*MY02)))-Bi*(1-MY02-DMY02)
MY03=QY03/(k1*(1-QY03))
z3=thiele+(thiele*MY03/teta)-(thiele*QY03)+(thiele*alfa/(k*teta))
FI23=MY03+teta*(QY03-QYL)
DMY03=- (FI23*k1*teta*(1-QY03)/(1+k1*MY03+teta*k1*(1-QY03)))*(teta/
&(z3*((1+EXP((2*z3)))/(1+EXP((2*z3))))))
COND3=z3*DMY03*((1+EXP((2*z3)))/(1+EXP((2*z3))))-FI23/(1+teta*k1*
&((1-QY03)/(1+k1*MY03)))-Bi*(1-MY03-DMY03)
MY04=QY04/(k1*(1-QY04))
z4=thiele+(thiele*MY04/teta)-(thiele*QY04)+(thiele*alfa/(k*teta))
FI24=MY04+teta*(QY04-QYL)
DMY04=- (FI24*k1*teta*(1-QY04)/(1+k1*MY04+teta*k1*(1-QY04)))*(teta/
&(z4*((1+EXP((2*z4)))/(1+EXP((2*z4))))))
COND4=z4*DMY04*((1+EXP((2*z4)))/(1+EXP((2*z4))))-FI24/(1+teta*k1*
&((1-QY04)/(1+k1*MY04)))-Bi*(1-MY04-DMY04)
IF(ABS(COND1).LT.0.00001.AND.ABS(COND4).LT.0.00001)THEN
GO TO 20
END IF
IF(ABS(COND1).GT.ABS(COND4))THEN

```

```
QY01=QY02
QY04=QY04
GO TO 10
ELSE
IF (ABS(COND1) . LT . ABS(COND4)) THEN
QY04=QY03
QY01=QY01
GO TO 10
END IF
END IF
20  WRITE(*,*)COND1,COND4,FI21,FI24
END DO
formatos
FORMAT(f16.3,3x,f10.3,3x,f10.3,3x,f10.3,3x,f4.2,3x,f4.2,3x,f4.2,3x,
&f4.2)
END
```

Apéndice 2. Obtención del modelo matemático para el proceso SLPTC con solubilización homogénea adimensional.

Retomando la ecuación obtenida para MY (ecuación II.3-7), las variables que se emplearán para adimensionalizar las concentraciones son las siguientes:

$$\hat{C}_{QY} = \frac{C_{QY}}{q_0} \quad (A.2-1)$$

$$\hat{C}_{MY} = \frac{C_{MY}}{C_{MY}^*} \quad (A.2-2)$$

Para las variables de posición y tiempo, se tiene:

$$X = \frac{x}{\delta} \quad (A.2-3)$$

$$\tau = \frac{D_{MY}t}{\delta^2} \quad (A.2-4)$$

Donde δ es el espesor de la película. Aplicando regla de la cadena, se obtiene los términos de las derivadas parciales temporal y de posición en función de las variables adimensionalizadas, teniendo lo siguiente:

$$\frac{\partial C_{MY}}{\partial t} = \frac{\partial \hat{C}_{MY}}{\partial \tau} \left(\frac{\partial \tau}{\partial t} \right) \left(\frac{\partial C_{MY}}{\partial \hat{C}_{MY}} \right) = \left(\frac{D_{MY} C_{MY}^*}{\delta^2} \right) \left(\frac{\partial \hat{C}_{MY}}{\partial \tau} \right) \quad (A.2-5)$$

$$\frac{\partial^2 C_{MY}}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C_{MY}}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \hat{C}_{MY}}{\partial X} \right) \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial C_{MY}}{\partial \hat{C}_{MY}} \right) = \left(\frac{C_{MY}^*}{\delta^2} \right) \frac{\partial^2 \hat{C}_{MY}}{\partial X^2} \quad (A.2-6)$$

Sustituyendo en la ecuación del balance para MY (ecuación II.3-7):

$$\left(\frac{D_{MY} C_{MY}^*}{\delta^2} \right) \frac{\partial \hat{C}_{MY}}{\partial \tau} = \left(\frac{D_{MY} C_{MY}^*}{\delta^2} \right) \frac{\partial^2 \hat{C}_{MY}}{\partial X^2} - k_1 C_{MY}^* \hat{C}_{MY} C_{QX} + k_{-1} C_{MX} q_0 \hat{C}_{QY} \quad (A.2-7)$$

En la ecuación anterior quedan por definir dos concentraciones, C_{QX} y C_{MX} , referente a la primera es la concentración del catalizador de transferencia entre fases, y de acuerdo a un balance

simple para esta especie se observa que la concentración del catalizador es función de la cantidad de intermediario QY que se debe mantener en el sistema, teniendo a esta concentración como la concentración de catión inicial que se mantiene constante a lo largo de todo el proceso identificado como q_0 (ecuación II.2.1-4).

Para la concentración de MX , este es un subproducto del proceso, generado de la reacción entre el catión de la sal sólida y el anión del catalizador en la reacción de intercambio iónico, en este paso se genera un sal normalmente insoluble en la fase orgánica por lo que en el momento que alcanza su concentración de saturación comienza a precipitarse en el sistema, esta concentración de saturación se alcanza rápidamente por lo que se puede considerar que la concentración de MX se mantiene constante con el valor de su concentración de saturación en la fase orgánica. Introduciendo estas dos consideraciones en la ecuación para MY se obtiene lo siguiente:

$$\left(\frac{D_{MY} C_{MY}^*}{\delta^2} \right) \frac{\partial \hat{C}_{MY}}{\partial \tau} = \left(\frac{D_{MY} C_{MY}^*}{\delta^2} \right) \frac{\partial^2 \hat{C}_{MY}}{\partial X^2} - k_1 C_{MY}^* \hat{C}_{MY} (q_0 - q_0 \hat{C}_{QY}) + k_{-1} C_{MX}^* q_0 \hat{C}_{QY} \quad (A.2-8)$$

Multiplicando la ecuación por el inverso del coeficiente del término temporal:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\delta^2}{D_{MY} C_{MY}^*} \right) \left(\frac{D_{MY} C_{MY}^*}{\delta^2} \right) \frac{\partial \hat{C}_{MY}}{\partial \tau} &= \left(\frac{\delta^2}{D_{MY} C_{MY}^*} \right) \left(\frac{D_{MY} C_{MY}^*}{\delta^2} \right) \frac{\partial^2 \hat{C}_{MY}}{\partial X^2} - \\ &\left(\frac{\delta^2 k_1 C_{MY}^* q_0}{D_{MY} C_{MY}^*} \right) \hat{C}_{MY} (1 - \hat{C}_{QY}) + \left(\frac{\delta^2 k_{-1} C_{MX}^* q_0}{D_{MY} C_{MY}^*} \right) \hat{C}_{QY} \end{aligned} \quad (A.2-9)$$

Multiplicando por k_1 / k_1

$$\left(\frac{k_1}{k_1} \right) \frac{\partial \hat{C}_{MY}}{\partial \tau} = \left(\frac{k_1}{k_1} \right) \frac{\partial^2 \hat{C}_{MY}}{\partial X^2} - \left(\frac{k_1}{k_1} \right) \left(\frac{\delta^2 k_1 C_{MY}^* q_0}{D_{MY} C_{MY}^*} \right) \hat{C}_{MY} (1 - \hat{C}_{QY}) + \left(\frac{\delta^2 k_{-1} C_{MX}^* q_0 k_1}{D_{MY} C_{MY}^* k_1} \right) \hat{C}_{QY} \quad (A.2-10)$$

Introduciendo la definición de módulo de Thiele:

$$\phi^2 = \frac{\delta^2 k_1 q_0}{D_{MY}} \quad (A.2-11)$$

$$\frac{\partial \hat{C}_{MY}}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \hat{C}_{MY}}{\partial X^2} - \left(\frac{C_{MY}^*}{C_{MY}} \right) \phi^2 \hat{C}_{MY} (1 - \hat{C}_{QY}) + \left(\frac{k_{-1} C_{MX}^*}{C_{MY}^* k_1} \right) \phi^2 \hat{C}_{QY} \quad (A.2-12)$$

Definiendo los siguientes parámetros de constante de equilibrio y relación de concentraciones de saturación en la fase orgánica de *MX* y *MY*:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (A.2-13)$$

$$\alpha = \frac{C_{MX}^*}{C_{MY}^*} \quad (A.2-14)$$

$$\frac{\partial \hat{C}_{MY}}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \hat{C}_{MY}}{\partial X^2} - \phi^2 \hat{C}_{MY} (1 - \hat{C}_{QY}) + \frac{\phi^2 \alpha}{K} \hat{C}_{QY} \quad (A.2-15)$$

Para las condiciones de frontera:

$$x = 0, D_{MY} \frac{dC_{MY_f}}{dx} = k_{sl} (C_{MY}^* - C_{MY_f}) \quad (A.2-16)$$

En base a la definición de las variable adimensionales y aplicando la regla de la cadena:

$$\frac{dC_{MY}}{dx} = \frac{d\hat{C}_{MY}}{dX} \left(\frac{dX}{dx} \right) \left(\frac{dC_{MY}}{d\hat{C}_{MY}} \right) = \left(\frac{C_{MY}^*}{\delta} \right) \frac{d\hat{C}_{MY}}{dX} \quad (A.2-17)$$

$$\left(\frac{D_{MY} C_{MY}^*}{\delta} \right) \frac{d\hat{C}_{MY_f}}{dX} = k_{sl} (C_{MY}^* - C_{MY}^* \hat{C}_{MY}) \quad (A.2-18)$$

Multiplicando por el inverso del coeficiente del término del lado izquierdo:

$$\frac{d\hat{C}_{MY_f}}{dX} = \left(\frac{\delta k_{sl} C_{MY}^*}{D_{MY} C_{MY}^*} \right) (1 - \hat{C}_{MY}) \quad (A.2-19)$$

Definiendo al número de Biot másico como:

$$Bi_m = \frac{\delta k_{sl}}{D_{MY}} \quad (A.2-20)$$

$$\frac{d\hat{C}_{MY_f}}{dX} = Bi_m \left(\frac{C_{MY}^*}{C_{MY}^*} \right) (1 - \hat{C}_{MY}) \quad (A.2-21)$$

$$X = 0, \frac{d\hat{C}_{MY_f}}{dX} = Bi_m (1 - \hat{C}_{MY}) \quad (A.2-22)$$

Para la otra condición frontera:

$$X = 1, \hat{C}_{MY} = 0 \quad (A.2-23)$$

La condición inicial queda como sigue:

$$\tau = 0, \quad \hat{C}_{MY} = 0 \quad (A.2-24)$$

Retomando la ecuación obtenida para QY (ecuación II.3-11), se toman las mismas definiciones para las variables adimensionales de las concentraciones de QY y MY, y para la posición y el tiempo, solo se agrega la definición para la concentración de RX:

$$\hat{C}_{RX} = \frac{C_{RX}}{C_{RX}^0} \quad (A.2-25)$$

Aplicando regla de la cadena para obtener los términos de las derivadas en función de las variables adimensionales:

$$\frac{\partial C_{QY}}{\partial t} = \frac{\partial \hat{C}_{QY}}{\partial \tau} \left(\frac{\partial \tau}{\partial t} \right) \left(\frac{\partial C_{QY}}{\partial \hat{C}_{QY}} \right) = \left(\frac{D_{MY} q_0}{\delta^2} \right) \left(\frac{\partial \hat{C}_{MY}}{\partial \tau} \right) \quad (A.2-26)$$

$$\frac{\partial^2 C_{QY}}{\partial X^2} = \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial C_{QY}}{\partial X} \right) = \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial \hat{C}_{QY}}{\partial X} \right) \left(\frac{\partial X}{\partial X} \right) \left(\frac{\partial C_{QY}}{\partial \hat{C}_{QY}} \right) = \left(\frac{q_0}{\delta^2} \right) \frac{\partial^2 \hat{C}_{QY}}{\partial X^2} \quad (A.2-27)$$

Sustituyendo en el balance para QY (ecuación II.3-11):

$$\left(\frac{D_{MY} q_0}{\delta^2} \right) \frac{\partial \hat{C}_{QY}}{\partial \tau} = \left(\frac{D_{QY} q_0}{\delta^2} \right) \frac{\partial^2 \hat{C}_{QY}}{\partial X^2} - k_2 C_{RX}^0 q_0 \hat{C}_{RX} \hat{C}_{QY} + k_1 C_{MY}^* \hat{C}_{MY} C_{QX} - k_{-1} q_0 C_{MX_f} \hat{C}_{QY} \quad (A.2-28)$$

Retomando las definiciones para las concentraciones C_{QX} y C_{MX} :

$$\left(\frac{D_{MY}q_0}{\delta^2}\right)\frac{\partial\hat{C}_{QY}}{\partial\tau}=\left(\frac{D_{QY}q_0}{\delta^2}\right)\frac{\partial^2\hat{C}_{QY}}{\partial X^2}-k_2C_{RX}^0q_0\hat{C}_{RX}\hat{C}_{QY}+k_1C_{MY}^*\hat{C}_{MY}\left(q_0-q_0\hat{C}_{QY}\right)-k_{-1}q_0C_{MX}^*\hat{C}_{QY} \quad (A.2-29)$$

Multiplicando por el inverso del coeficiente del término temporal:

$$\left(\frac{D_{MY}q_0}{\delta^2}\right)\left(\frac{\delta^2}{D_{MY}q_0}\right)\frac{\partial\hat{C}_{QY}}{\partial\tau}=\left(\frac{D_{QY}}{D_{MY}}\right)\left(\frac{\delta^2q_0}{q_0\delta^2}\right)\frac{\partial^2\hat{C}_{QY}}{\partial X^2}-\left(\frac{\delta^2k_2C_{RX}^0q_0}{D_{MY}q_0}\right)\hat{C}_{RX}\hat{C}_{QY}+\left(\frac{\delta^2k_1C_{MY}^*q_0}{D_{MY}q_0}\right)\hat{C}_{MY}\left(1-\hat{C}_{QY}\right)-\left(\frac{\delta^2k_{-1}q_0C_{MX}^*}{D_{MY}q_0}\right)\hat{C}_{QY} \quad (A.2-30)$$

Introduciendo el número de Thiele:

$$\frac{\partial\hat{C}_{QY}}{\partial\tau}=\left(\frac{D_{QY}}{D_{MY}}\right)\frac{\partial^2\hat{C}_{QY}}{\partial X^2}-\left(\frac{\delta^2k_2C_{RX}^0q_0}{D_{MY}q_0}\right)\hat{C}_{RX}\hat{C}_{QY}+\left(\frac{C_{MY}^*}{q_0}\right)\phi^2\hat{C}_{MY}\left(1-\hat{C}_{QY}\right)-\left(\frac{\delta^2k_{-1}q_0C_{MX}^*}{D_{MY}q_0}\right)\hat{C}_{QY} \quad (A.2-31)$$

Multiplicando la ecuación por k_1/k_1 :

$$\frac{\partial\hat{C}_{QY}}{\partial\tau}=\left(\frac{D_{QY}}{D_{MY}}\right)\frac{\partial^2\hat{C}_{QY}}{\partial X^2}-\left(\frac{k_2C_{RX}^0}{q_0k_1}\right)\phi^2\hat{C}_{RX}\hat{C}_{QY}+\left(\frac{C_{MY}^*}{q_0}\right)\left(\frac{k_1}{k_1}\right)\phi^2\hat{C}_{MY}\left(1-\hat{C}_{QY}\right)-\left(\frac{k_{-1}C_{MX}^*}{q_0k_1}\right)\phi^2\hat{C}_{QY} \quad (A.2-32)$$

Definiendo los siguientes parámetros para la relación de velocidades entre la reacción de intercambio iónico y la reacción orgánica, la relación de difusividades de QY y MY, y las relaciones de las concentraciones entre la cantidad inicial constante de base del catalizador con respecto a la concentración inicial de RX y la concentración de saturación de MY:

$$\beta = \frac{k_1}{k_2} \quad (\text{A.2-33})$$

$$\gamma = \frac{D_{QY}}{D_{MY}} \quad (\text{A.2-34})$$

$$\omega_1 = \frac{q_0}{C_{RX}^0} \quad (\text{A.2-35})$$

$$\omega_2 = \frac{q_0}{C_{MY}^*} \quad (\text{A.2-36})$$

$$\frac{\partial \hat{C}_{QY}}{\partial \tau} = \gamma \frac{\partial^2 \hat{C}_{QY}}{\partial X^2} - \frac{\phi^2}{\beta \omega_1} \hat{C}_{RX} \hat{C}_{QY} + \frac{\phi^2}{\omega_2} \hat{C}_{MY} (1 - \hat{C}_{QY}) - \left(\frac{C_{MX}^*}{q_0} \right) \frac{\phi^2}{K} \hat{C}_{QY} \quad (\text{A.2-37})$$

Multiplicando el último término por $\frac{C_{MY}^*}{C_{MY}^*}$

$$\frac{\partial \hat{C}_{QY}}{\partial \tau} = \gamma \frac{\partial^2 \hat{C}_{QY}}{\partial X^2} - \frac{\phi^2}{\beta \omega_1} \hat{C}_{RX} \hat{C}_{QY} + \frac{\phi^2}{\omega_2} \hat{C}_{MY} (1 - \hat{C}_{QY}) - \left(\frac{C_{MX}^* C_{MY}^*}{q_0 C_{MY}^*} \right) \frac{\phi^2}{K} \hat{C}_{QY} \quad (\text{A.2-38})$$

Retomando la ecuación para α y para ω_2 :

$$\frac{\partial \hat{C}_{QY}}{\partial \tau} = \gamma \frac{\partial^2 \hat{C}_{QY}}{\partial X^2} - \frac{\phi^2}{\beta \omega_1} \hat{C}_{RX} \hat{C}_{QY} + \frac{\phi^2}{\omega_2} \hat{C}_{MY} (1 - \hat{C}_{QY}) - \frac{\phi^2 \alpha}{K \omega_2} \hat{C}_{QY} \quad (\text{A.2-39})$$

Quedando las condiciones de frontera y la condición inicial como sigue:

$$X = 0, \quad \frac{d\hat{C}_{QY}}{dX} = 0 \quad (\text{A.2-40})$$

$$X = 1, \quad \frac{d\hat{C}_{QY}}{dX} = 0 \quad (\text{A.2-41})$$

$$\tau = 0, \quad \hat{C}_{QY} = 0 \quad (\text{A.2-42})$$

Retomando la ecuación obtenida para RX (ecuación II.3-15), introduciendo las variables adimensionales y aplicando regla de la cadena para la derivada del término temporal en función de las nuevas variables:

$$\frac{dC_{RX}}{dt} = \frac{d\hat{C}_{RX}}{d\tau} \left(\frac{d\tau}{dt} \right) \left(\frac{dC_{RX}}{d\hat{C}_{RX}} \right) = \left(\frac{D_{MY} C_{RX}^0}{\delta^2} \right) \frac{d\hat{C}_{RX}}{d\tau} \quad (A.2-43)$$

Sustituyendo la ecuación anterior y las variables adimensionales en el balance para RX , se obtiene:

$$\left(\frac{D_{MY} C_{RX}^0}{\delta^2} \right) \frac{d\hat{C}_{RX}}{d\tau} = -k_2 C_{RX}^0 q_0 \hat{C}_{RX} \hat{C}_{QY} \quad (A.2-44)$$

Multiplicando por el inverso del coeficiente del término temporal y por el cociente $\frac{k_1}{k_1}$ se obtiene:

$$\frac{d\hat{C}_{RX}}{d\tau} = - \left(\frac{\delta^2 k_2 C_{RX}^0 q_0 k_1}{D_{MY} C_{RX}^0 k_1} \right) \hat{C}_{RX} \hat{C}_{QY} \quad (A.2-45)$$

Introduciendo el número de Thiele y la constante de equilibrio para la relación de velocidades entre la reacción de intercambio iónico y la reacción orgánica β :

$$\frac{d\hat{C}_{RX}}{d\tau} = - \left(\frac{C_{RX}^0}{C_{RX}^0} \right) \frac{\phi^2}{\beta} \hat{C}_{RX} \hat{C}_{QY} \quad (A.2-46)$$

$$\frac{d\hat{C}_{RX}}{d\tau} = - \frac{\phi^2}{\beta} \hat{C}_{RX} \hat{C}_{QY} \quad (A.2-47)$$

Con la condición inicial:

$$\tau = 0, \quad \hat{C}_{RX} = 1 \quad (A.2-48)$$

Apéndice 3. Solución del modelo matemático del proceso SLPTC con solubilización homogénea en estado transitorio.

Para la solución del sistema de ecuaciones diferenciales parciales no lineales del proceso SLPTC, se empleo un método acoplado de diferencias finitas con Runge-Kutta con veinte puntos con la finalidad de comparar esta solución con la reportada por Naik y Doraiswamy (1997).

$$\frac{\partial \hat{C}_{MY_{m,n}}}{\partial \tau} = \frac{\hat{C}_{MY_{m,n+1}} - 2\hat{C}_{MY_{m,n}} + \hat{C}_{MY_{m,n-1}}}{\Delta X^2} + \phi^2 \hat{C}_{MY_{m,n}} (1 - \hat{C}_{QY_{m,n}}) + \frac{\phi^2 \alpha}{K} \hat{C}_{QY_{m,n}} \quad (\text{A.3-1})$$

$$X = 0, \frac{\hat{C}_{MY_{m,1}} - \hat{C}_{MY_{m,2}}}{\Delta X} = Bi_m (1 - \hat{C}_{MY_{m,1}}) \quad (\text{A.3-2})$$

$$X = 1, \hat{C}_{MY_{m,n}} = 0 \quad (\text{A.3-3})$$

$$\tau = 0, \hat{C}_{MY} = 0 \quad (\text{A.3-4})$$

$$\frac{\partial \hat{C}_{QY_{m,n}}}{\partial \tau} = \gamma \left(\frac{\hat{C}_{QY_{m,n+1}} - 2\hat{C}_{QY_{m,n}} + \hat{C}_{QY_{m,n-1}}}{\Delta X^2} \right) - \frac{\phi^2}{\beta \omega_1} \hat{C}_{RX_m} \hat{C}_{QY_{m,n}} + \frac{\phi^2}{\omega_2} \hat{C}_{MY_{m,n}} (1 - \hat{C}_{QY_{m,n}}) - \frac{\phi^2 \alpha}{K \omega_2} \hat{C}_{QY_{m,n}} \quad (\text{A.3-5})$$

$$X = 0, \frac{\hat{C}_{QY_{m,1}} - \hat{C}_{QY_{m,2}}}{\Delta X} = 0 \quad (\text{A.3-6})$$

$$X = 1, \frac{\hat{C}_{QY_{m,n}} - \hat{C}_{QY_{m,n-1}}}{\Delta X} = 0 \quad (\text{A.3-7})$$

$$\tau = 0, \hat{C}_{QY} = 0 \quad (\text{A.3-7})$$

$$\frac{d\hat{C}_{RX_{m,n}}}{d\tau} = -\frac{\phi^2}{\beta} \hat{C}_{RX_m} \hat{C}_{QY_{m,n}} \quad (\text{A.3-8})$$

$$\tau = 0, \hat{C}_{RX} = 1 \quad (\text{A.3-9})$$

Se obtuvieron los comportamientos para las especies en el sistema SLPTC (Figura A.3-1).

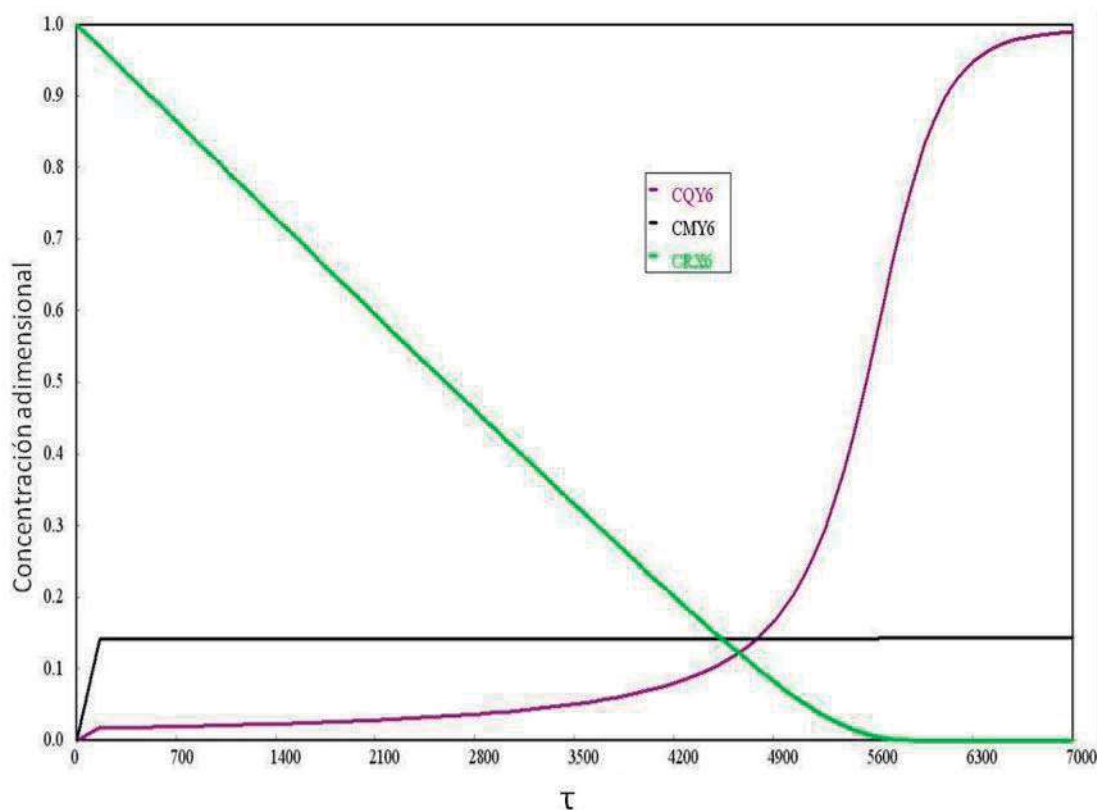


Figura A.3-1 Comportamiento dinámico de las concentraciones en el proceso SLPTC en $X = \frac{1}{2}$, $\phi^2 = 0.05566$ y $Bi_m = 0.4066$

En base a los resultados, se corrieron varias simulaciones para observar los cambios en el comportamiento de las concentraciones con respecto a los parámetros adimensionales del número de Thiele y el Biot másico. Con la información obtenida se mostraron conclusiones sobre el proceso de SLPTC.

Apéndice 4. Solución del modelo matemático del proceso SLPTC con solubilización homogénea en estado cuasi-estacionario

A partir de modelo establecido por las ecuaciones II.4-1, II.4-5 y II.4-9 se establecen condiciones de estado cuasi-estacionario, el cual implica que para los procesos de catálisis de transferencia entre fases, la reacción de intercambio iónico para la generación del intermediario del catalizador de transferencia entre fases se lleva a cabo más rápido que la reacción orgánica, por lo que alcanza en muy poco tiempo el estado estacionario dejando solo el término debido a la transferencia de masa para los componentes que involucran a la reacción de intercambio iónico. En base a esto, el término de acumulación estará dado por los componentes que se encuentran involucrados en la reacción orgánica.

El modelo matemático a resolver queda de la siguiente forma:

$$\frac{d^2 \hat{C}_{MY}}{dX^2} = \phi^2 \hat{C}_{MY} (1 - \hat{C}_{QY}) - \frac{\phi^2 \alpha}{K} \hat{C}_{QY} \quad (A.4-1)$$

Con las condiciones de frontera siguientes:

$$X = 0, \frac{d\hat{C}_{MY}}{dX} = Bi_m (1 - \hat{C}_{MY}) \quad (A.4-2)$$

$$X = 1, \hat{C}_{MY} = 0 \quad (A.4-3)$$

$$\frac{\partial \hat{C}_{QY}}{\partial \tau} = \gamma \frac{\partial^2 \hat{C}_{QY}}{\partial X^2} - \frac{\phi^2}{\beta \omega_1} \hat{C}_{RX} \hat{C}_{QY} + \frac{\phi^2}{\omega_2} \hat{C}_{MY} (1 - \hat{C}_{QY}) - \frac{\phi^2 \alpha}{K \omega_2} \hat{C}_{QY} \quad (A.4-4)$$

Quedando las condiciones de frontera y la condición inicial como sigue:

$$X = 0, \frac{d\hat{C}_{QY}}{dX} = 0 \quad (A.4-5)$$

$$X = 1, \frac{d\hat{C}_{QY}}{dX} = 0 \quad (A.4-6)$$

$$\tau = 0, \hat{C}_{QY} = 0 \quad (A.4-7)$$

Y

$$\frac{d\hat{C}_{RX}}{d\tau} = -\frac{\phi^2}{\beta} \hat{C}_{RX} \hat{C}_{QY} \quad (\text{A.4-8})$$

Con la condición inicial:

$$\tau = 0, \quad \hat{C}_{RX} = 1 \quad (\text{A.4-9})$$

Para la resolución del sistema se empleó un sistema acoplado de diferencias finitas y Runge-Kutta ya que el sistema obtenido es una ecuación diferencial parcial (con variables independientes temporal y posición) no lineal para QY , una ecuación diferencial de segundo grado no lineal para MY y una ecuación diferencial ordinaria no lineal para RX .

$$\frac{\hat{C}_{MY_{n+1}} - 2\hat{C}_{MY_n} + \hat{C}_{MY_{n-1}}}{\Delta X^2} = \phi^2 \hat{C}_{MY_n} (1 - \hat{C}_{QY_{m,n}}) - \frac{\phi^2 \alpha}{K} \hat{C}_{QY_{m,n}} \quad (\text{A.4-10})$$

$$X = 0, \quad \frac{\hat{C}_{MY_1} - \hat{C}_{MY_2}}{\Delta X} = Bi_m (1 - \hat{C}_{MY_1}) \quad (\text{A.4-11})$$

$$X = 1, \quad \hat{C}_{MY} = 0 \quad (\text{A.4-12})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{C}_{QY_{m,n}}}{\partial \tau} = \gamma \left(\frac{\hat{C}_{QY_{m,n+1}} - 2\hat{C}_{QY_{m,n}} + \hat{C}_{QY_{m,n-1}}}{\Delta X^2} \right) - \frac{\phi^2}{\beta \omega_1} \hat{C}_{RX_m} \hat{C}_{QY_{m,n}} + \frac{\phi^2}{\omega_2} \hat{C}_{MY_{m,n}} (1 - \hat{C}_{QY_{m,n}}) - \\ \frac{\phi^2 \alpha}{K \omega_2} \hat{C}_{QY_{m,n}} \end{aligned} \quad (\text{A.4-13})$$

$$X = 0, \quad \frac{\hat{C}_{QY_{m,1}} - \hat{C}_{QY_{m,2}}}{\Delta X} = 0 \quad (\text{A.4-14})$$

$$X = 1, \quad \frac{\hat{C}_{QY_{m,n}} - \hat{C}_{QY_{m,n-1}}}{\Delta X} = 0 \quad (\text{A.4-15})$$

$$\tau = 0, \quad \hat{C}_{QY} = 0 \quad (\text{A.4-16})$$

$$\frac{d\hat{C}_{RX_m}}{d\tau} = -\frac{\phi^2}{\beta} \hat{C}_{RX_m} \hat{C}_{QY_{m,n}} \quad (\text{A.4-17})$$

$$\tau = 0, \quad \hat{C}_{RX} = 1 \quad (\text{A.4-18})$$

Se obtuvieron los comportamientos para las especies en el sistema SLPTC (Figura A.4-1).

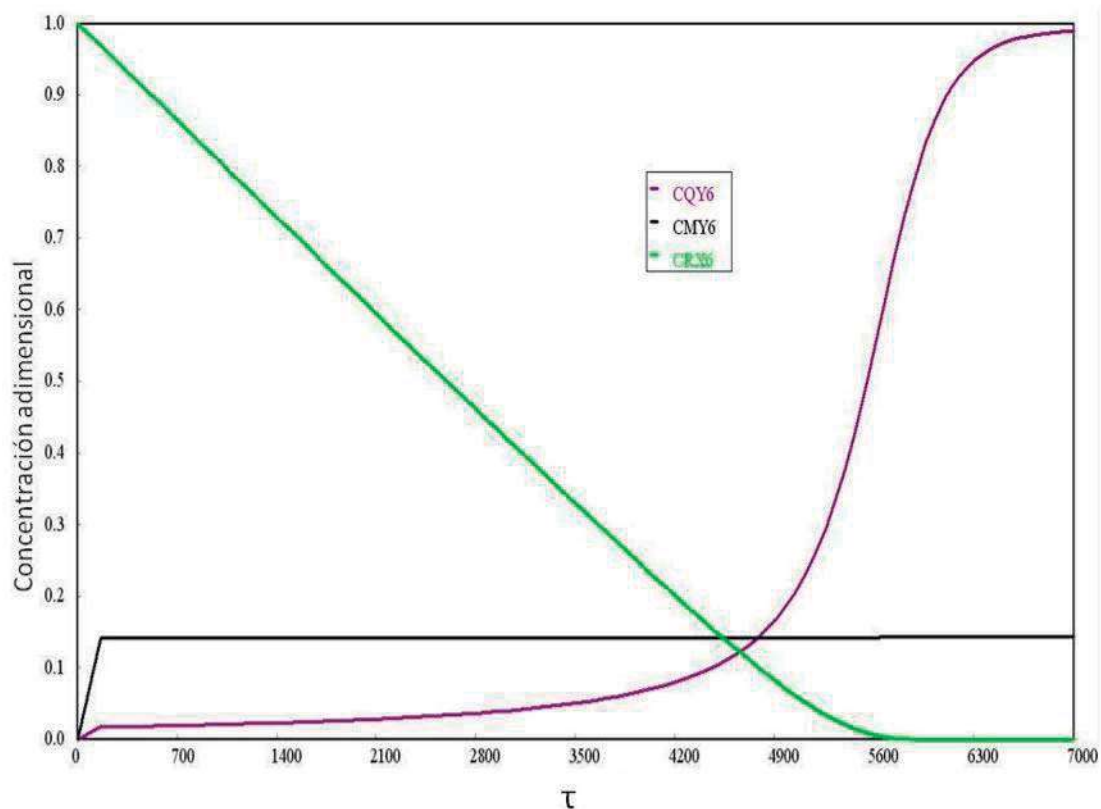


Figura A.4-1 Comportamiento en estado cuasi-estacionario de las concentraciones en el proceso SLPTC en $X = \frac{1}{2}$, $\phi^2 = 0.05566$ y $Bi_m = 0.4066$

Apéndice 5. Solución del modelo matemático del proceso SLPTC con solubilización homogénea en estado estacionario

Para la solución del sistema en estado estacionario se recurrió al modelo generado anteriormente, considerando que no existe variación con el tiempo de las concentraciones de las especies, quedando el modelo como sigue:

$$\frac{d^2 \hat{C}_{MY}}{dX^2} = \phi^2 \hat{C}_{MY} (1 - \hat{C}_{QY}) - \frac{\phi^2 \alpha}{K} \hat{C}_{QY} \quad (A.5-1)$$

$$\frac{d^2 \hat{C}_{QY}}{dX^2} = -\frac{\phi^2}{\gamma \omega_2} \hat{C}_{MY} (1 - \hat{C}_{QY}) + \frac{\phi^2 \alpha}{\gamma K \omega_2} \hat{C}_{QY} \quad (A.5-2)$$

Con las condiciones a la frontera:

$$X = 0, \frac{d\hat{C}_{MY}}{dX} = Bi_m (1 - \hat{C}_{MY}) \quad (A.5-3)$$

$$X = 1, \hat{C}_{MY} = 0 \quad (A.5-4)$$

$$X = 0, \frac{d\hat{C}_{QY}}{dX} = 0 \quad (A.5-5)$$

$$X = 1, \frac{d\hat{C}_{QY}}{dX} = 0 \quad (A.5-6)$$

El sistema de ecuaciones se resolvió mediante diferencias finitas, con lo cual se obtuvieron los siguientes resultados empleando los mismos valores para los parámetros adimensionales:

$$\frac{\hat{C}_{MY_{n+1}} - 2\hat{C}_{MY_n} + \hat{C}_{MY_{n-1}}}{\Delta X^2} = \phi^2 \hat{C}_{MY_n} (1 - \hat{C}_{QY_n}) - \frac{\phi^2 \alpha}{K} \hat{C}_{QY_n} \quad (A.5-7)$$

$$\frac{\hat{C}_{QY_{n+1}} - 2\hat{C}_{QY_n} + \hat{C}_{QY_{n-1}}}{\Delta X^2} = -\frac{\phi^2}{\gamma \omega_2} \hat{C}_{MY_n} (1 - \hat{C}_{QY_n}) + \frac{\phi^2 \alpha}{\gamma K \omega_2} \hat{C}_{QY_n} \quad (A.5-8)$$

$$X = 0, \frac{\hat{C}_{MY_{m,1}} - \hat{C}_{MY_{m,2}}}{\Delta X} = 0 \quad (\text{A.5-9})$$

$$X = 1, \hat{C}_{MY} = 0 \quad (\text{A.5-10})$$

$$X = 0, \frac{\hat{C}_{QY_{m,1}} - \hat{C}_{QY_{m,2}}}{\Delta X} = 0 \quad (\text{A.5-11})$$

$$X = 1, \frac{\hat{C}_{QY_{m,n}} - \hat{C}_{QY_{m,n-1}}}{\Delta X} = 0 \quad (\text{A.5-12})$$

Se obtuvieron los perfiles para las especies en el sistema SLPTC (Figura A.5-1).

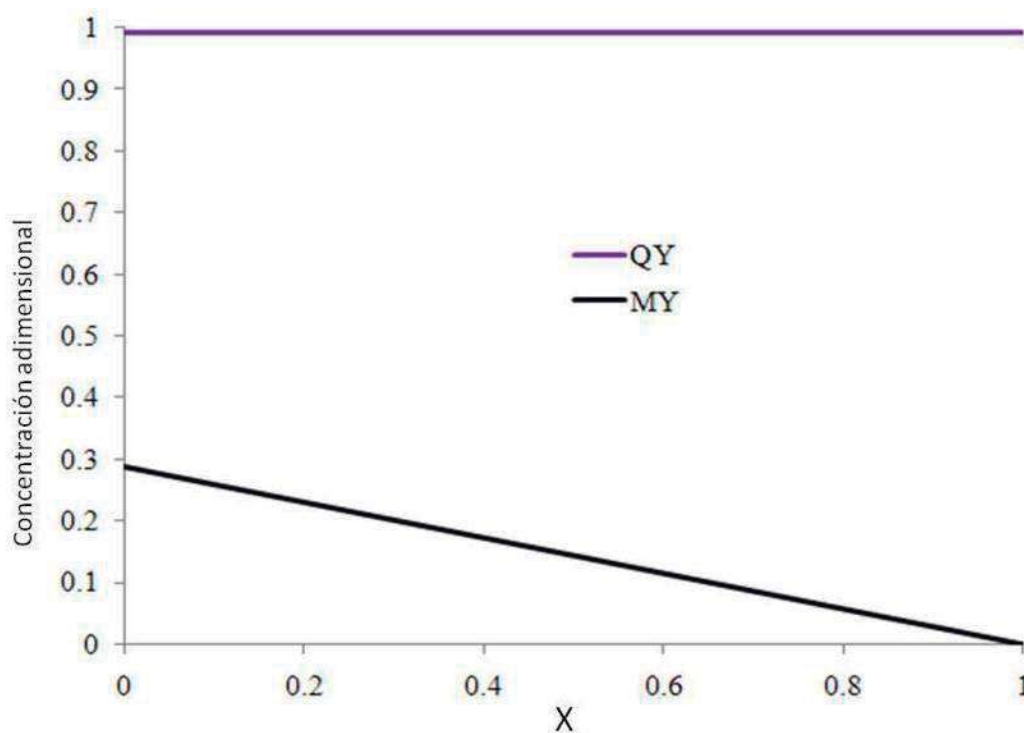


Figura A.5-1 Perfil de concentraciones en estado estacionario para un sistema SLPTC para $\phi^2 = 0.05566$ y $Bi_m = 0.4066$