

**Universidad
Autónoma
Metropolitana**



Casa abierta al tiempo **Azcapotzalco**

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA.

**“MODELADO Y SIMULACIÓN DE PROCESOS
REACCIÓN-TRANSPORTE DE CO_2 MEDIANTE
MODELOS GENERALIZADOS”**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRIA EN INGENIERIA DE PROCESOS**

PRESENTA:

IBT. JAVIER ALVAREZ VEGA

Director interno:

DR. MIGUEL ANGEL GUTIÉRREZ LIMÓN.

DEPARTAMENTO DE ENERGÍA. UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
METROPOLITANA-AZCAPOTZALCO.

Director externo:

DR. ELISEO HERNÁNDEZ MARTÍNEZ.

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS-XALAPA.
AZCAPOTZALCO, CIUDAD DE MÉXICO JULIO DE 2019

Índice general

Resumen.	1
Introducción	3
Antecedentes.	3
Planteamiento del problema.	7
Justificación.	7
Hipótesis.	8
Objetivos.	8
Objetivo general	8
Objetivos específicos	8
Marco teórico	10
Emisiones de CO_2	10
Absorción de CO_2	11
Modelado.	13
Fenómenos de transporte.	13
Reacción-Difusión	14
Modelos de difusión.	15
Modelo de Fick.	15
Modelo de Cattaneo o ecuación de difusión hiperbólica.	17
Ecuaciones de orden fraccional.	19
Modelo de Fick generalizado	21
Modelo de Cattaneo generalizado	22

Modelos de absorción.	23
Metodología	32
Modelado y simulación. Sistemas difusión reacción.	32
Absorción de CO_2 usando membranas	33
Modelo generalizado.	34
Esquema numérico.	35
Esquema numérico. Modelo generalizado para pellet catalítico.	35
Esquema numérico. Modelo de reacción-difusión Fickiano en membrana.	36
Análisis de sensibilidad paramétrica	38
Resultados y discusión	40
Pastilla catalítica.	40
Modelo tradicional.	40
Modelo de Cattaneo.	42
Modelo de Fick generalizado.	45
Modelo de Cattaneo generalizado.	47
Análisis de sensibilidad paramétrica.	49
Efecto del orden de la derivada fraccional modelo de Fick generalizado.	49
Efecto del orden de la derivada fraccional modelo de Cattaneo generalizado.	51
Absorción en membranas.	53
Modelo tradicional.	53
Modelo de Cattaneo.	54
Modelo de Cattaneo generalizado.	56
Sensibilidad paramétrica modelos de absorción.	57
Modelo de Cattaneo.	57
Modelo de Fick generalizado.	57
Conclusiones y perspectivas.	59
Conclusiones generales	59
Trabajo futuro	59

Apéndices.	66
Apéndice A. Modelo de transporte-reacción Cattaneo fraccional.	66
Apéndice B. Esquema numérico Cattaneo de orden entero.	68
Apéndice C. Esquema numérico Fick de orden fraccional.	70

Índice de figuras

1.	Solución a la segunda ley de Fick $D = 0,01 \frac{m^2}{s}$ y $x_0 = 0,5m$	16
2.	Difusión de Cattaneo, $\tau = 0,1$	18
3.	Distribución Gaussiana, proceso subdifusivo para $\alpha = 0,5$, $\alpha = 0,1$, $\alpha = 0,05$	21
4.	Perfiles de concentración y resistencia en una fibra. modelo de película	25
5.	Proceso de absorción con membrana.	30
6.	Fronteras del sistema de absorción.	34
7.	Distribución de concentración espacial, modelo Fickiano.	40
8.	Perfiles de concentración difusión de Fick, $\Phi = 0, 1, 3, 5$	41
9.	Perfiles de concentración espacial difusión de Fick, $\Phi^2 = 0, 1, 3, 5$	41
10.	Sensibilidad del modelo ante variaciones en el factor de relajación τ	42
11.	Perfiles de concentración espacial Fick y Cattaneo, $\tau = 0,05$, $t = 1$	43
12.	Perfiles de concentración espacial Fick y Cattaneo, $\tau = 0,05$, $t = 1$	44
13.	Perfiles de concentración espacial Fick generalizado	45
14.	Perfiles de concentración espacial Fick Generalizado	46
15.	Perfiles de concentración temporal Fick Generalizado	46
16.	Perfil de concentración temporal	47
17.	Perfiles de concentración espacial Cattaneo generalizado, $\tau = 0,1$, $\alpha = 0,1$	47
18.	Perfiles de concentración espacial Cattaneo generalizado, $\tau = 0,1$, $\alpha = 0,1$	48
19.	Variación en la distribución espacial modelo de Fick fraccional.	49
20.	Perfiles de concentración modelo de Fick fraccional sin efecto de reacción, $\Phi^2 = 0$, $\alpha = 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$	50
21.	Perfiles de concentración modelo de Fick fraccional sin efecto de reacción, $\alpha =$ $0,3, 0,5, 0,7, 0,9$	50

22.	Perfil de concentración Cattaneo fraccional, sensibilidad al orden de reacción. . . .	51
23.	Perfiles de concentración temporal en pellet catalítico, modelo a Cattaneo fraccional, variaciones en el orden de la derivada temporal, $\alpha = 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$, $\tau = 0,05$, $\Phi^2 = 5$	52
24.	Perfil de concentración temporal, modelo de Cattaneo, $\tau = 0,05$, $\alpha = 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$, $\Phi^2 = 5$	53
25.	Perfil de concentración absorción en membrana, modelo de Fick.	53
26.	Modelo de absorción Cattaneo $\tau = 0,005$	54
27.	Modelo de absorción Fick generalizado, $\alpha = 0,6$	55
28.	Modelo de absorción Cattaneo Generalizado, $\tau = 0,005$, $\alpha = 0,6$	56
29.	Perfiles de concentración, sensibilidad al factor de relajación τ	57
30.	Perfiles de concentración, sensibilidad al orden de la ecuación α	58

Agradecimientos

A mis directores de tesis, El Dr. Eliseo Hernández Martínez y el Dr. Miguel Angel Gutiérrez Limón, les agradezco por el apoyo brindado y los conocimientos compartidos.

A mi familia por todo el apoyo y la comprensión, a mi madre Raquel por enseñarme el valor de la educación.

A mis amigos por el apoyo incondicional, los momentos de diversión que hicieron mejor esta etapa.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México CONACyT por brindarme el apoyo económico para desarrollar mis estudios de maestría.

Resumen.

En la actualidad los procesos de conversión, donde se ven implicados sistemas que presentan fenómenos de transferencia de masa y reacción son numerosos, desde procesos como la destilación reactiva, absorción reactiva, bioprocesos hasta procesos novedosos que implican el uso de membranas. Con base en sus múltiples aplicaciones, en donde se destaca la búsqueda de procesos sustentables; así como procesos para el control y mitigación de contaminantes, se ha presentado un auge en el desarrollo de nuevas tecnologías, dentro de los cuales resulta de singular interés aquellos enfocados al control y mitigación de gases efecto invernadero, haciendo particular énfasis en el CO_2 , al ser el componente mayoritario de los gases de combustión.

Entre los procesos habitualmente empleados para la reducción de las emisiones de CO_2 se encuentra la absorción en una fase líquida. Sin embargo, el desarrollo de procesos alternos o el desarrollo de mejoras al proceso de absorción convencional obligan a un estudio más riguroso y a la introducción de herramientas matemáticas que coadyuven al entendimiento de los fenómenos de transporte poco convencionales implicados en dichos procesos. Tradicionalmente el estudio de la transferencia de masa, se basa en descripciones propuestas mediante la Ley de Fick, no obstante, propuestas recientes indican que para una mejor descripción de sistemas complejos, resulta conveniente el uso de modelos generalizados, como los modelos fraccionales. En este sentido, en este trabajo se propone el estudio de sistemas de reacción-transporte donde se ve implicado CO_2 , mediante la descripción por modelos generalizados con la consideración de dos dimensiones espaciales. En este trabajo se considera sistemas bajo de una y múltiples fases bajo la propuesta de dos casos de estudio distintos. Se desarrollan los esquemas numéricos para la simulación de los modelos propuestos mediante esquemas de diferencias finitas en modelos bidimensionales dinámicos, a la par que se desarrolla un estudio de sensibilidad paramétrica para los parámetros adicionados por los modelos generalizados, donde se aprecia que en los modelos generalizados el orden de la de-

rivada fraccional es el parámetro de mayor relevancia definiendo el comportamiento del sistema, siendo de importancia el estudio de estos parámetros y el sentido físico del fenómeno. Los modelos propuestos pueden dar indicios a fenómenos observados mediante experimentación, donde se presentan un incremento de la reacción en geometrías porosas o mejores conversiones de los sistemas en donde la geometría es irregular, a la par de conjeturas importantes en el estudio de la fase transitoria de los procesos.

Introducción

Antecedentes.

La industria química es la encargada de transformar la materia prima a productos de valor agregado, mediante un conjunto de procesos tanto de transformación química como operaciones unitarias, donde se lleva el pre-tratamiento de la materia prima o la purificación de los productos. En general los procesos son conducidos por un consumo energético, que a su vez genera subproductos que están asociados con gases efecto invernadero (GEI). La Agencia de Protección Ambiental reporta que los GEI se componen por CO_2 (82%), metano (9%) y en menor cantidad por óxidos de nitrógeno (NO_x cerca de un 6%) y gases fluorados (3%). Por otro lado La Agencia Internacional de energía reporta que al año 2015 se produjeron cerca de 33Gt CO_2 , cifra que se estima crezca a 40Gt CO_2 para el 2020 (IEA, 2017).

Esta situación ha motivado el desarrollo de múltiples tecnologías para la captura de CO_2 entre las que destacan la absorción, la adsorción y la integración de CO_2 a procesos de reacción con catalizadores, cabe resaltar que estas tecnologías no se encuentran del todo desarrolladas, debido principalmente a que deben soportar grandes flujos de contaminantes y limitaciones en la transferencia de masa que existen durante el proceso (Yu *et al.*, 2012).

Los procesos de adsorción presentan grandes limitaciones, siendo el paso limitante del proceso la tasa de difusión de CO_2 del flujo de gases al interior del poro del adsorbente, donde el coeficiente de transferencia de masa es alrededor de tres órdenes de magnitud mayor que en los procesos de absorción. Por su parte los procesos de absorción suelen verse limitados por la baja superficie de contacto entre las fases del gas y del líquido. El avance de la tecnología para la absorción de CO_2 se ha enfocado al desarrollo de solventes que presenten altas capacidades de carga o soluciones que reaccionen con el gas, así como al desarrollo de equipos y de configuraciones de operación

que favorezcan la transferencia de masa del gas para su captura.

Típicamente, la absorción de CO_2 se ha estudiado mediante el uso de solventes donde puede o no darse una reacción química. Los solventes reactivos, hacen uso de soluciones acuosas de etanolaminas, carbonatos, amoníaco, entre otros (Buchaly *et al.* , 2007). Este proceso generalmente no es económico, ya que requiere equipos de gran tamaño, una gran cantidad de energía asociada a los procesos de regeneración del solvente, además presenta baja capacidad de carga de CO_2 y una alta tasa de corrosión de los equipos (Yang *et al.* , 2008).

Actualmente el proceso de absorción de CO_2 se realiza mediante el uso de equipos como son; columnas empacadas, columnas con platos, sistemas de absorción venturi, torres de pulverización. El sistema de mayor implementación a escala industrial son las columnas empacadas, sin embargo, estas presentan grandes desventajas como son los costos energéticos asociados a caídas de presión, la demanda de flujos elevados, una distribución heterogénea del líquido a bajos caudales, la formación de espumas, además de una superficie de contacto reducida (Gabelman y Huang., 1999; Rajabzadeh *et al.* , 2009).

En recientes años el uso de membranas se ha posicionado como una alternativa dentro de la tecnología desarrollada para la captura de CO_2 a nivel industrial debido a la capacidad de controlar la permeación de una especie química a través de la membrana (Baker, 2004; Rajabzadeh *et al.* , 2009), esto conlleva a que un componente de una mezcla permee la membrana libremente, a la vez que impide la penetración de otros componentes. Otras ventajas del uso de membranas es la reducción de la demanda energética, ya que no es necesario la recuperación del solvente, además de ser más amigable para el ambiente (Bernardo *et al.* , 2009). Las membranas empleadas se han desarrollado principalmente en materiales poliméricos e inorgánicos con una alta selectividad para CO_2 (Yang *et al.* , 2008; Powell y Quiao, 2006).

A pesar de las ventajas que se pueden obtener , el uso de membranas para la absorción de CO_2 no se encuentra del todo desarrollado, debido a que aún no se comprende por completo los mecanismos de transporte dentro de una membrana. Diversos estudios han propuesto la generación de modelos que permitan dilucidar dichos fenómenos.

Usualmente el proceso de absorción es dominado por la cinética del transporte de masa; sin embargo, en un proceso reactivo las reacciones químicas deben ser consideradas, la transferencia de masa entre las fases puede ser abordada mediante diferentes esquemas, como el modelo de la

doble película. Siendo este modelo es el más estudiado, en este se asume que la resistencia a la transferencia de masa se presenta en pequeñas películas dentro de la interfase, así mismo, en estas películas la transferencia de masa ocurre al estado estacionario por la difusión molecular, donde la región del bulk se considera idealmente mezclada, los efectos de la reacción química pueden ser considerados mediante la inclusión de términos fuente en las ecuaciones de balance.

Se han reportado estudios de absorción de gases mediante el uso de membranas con consideraciones de modelos Fickianos Boucif *et al.*, (2010) proponen un modelo simplificado para un sistema multifásico, donde considera algunas simplificaciones como son, condiciones isotérmicas, estado estacionario, desprecia el efecto de la difusión en la dirección axial, con su modelo llegan a obtener buenas aproximaciones a datos experimentales. Por su parte en un estudio previo Hong-Yan *et al.*, (2008) proponen un modelo donde consideran el efecto de la difusión axial, así mismo presentan consideraciones a modelos del tipo no-wetted mode y wetted mode, esto se basa en la permeabilidad de la membrana a la solución acuosa del absorbente, con este estudio se relaciona el efecto de la humectación de la membrana con la resistencia a la transferencia de masa, por su parte Zhang y Ju, 2014 observan el efecto de cambio en la velocidad y en la concentración del gas dentro del proceso de absorción de CO_2 mediante membranas.

A la par se han buscado otras alternativas para el pos-procesamiento de CO_2 , dentro de estas otras se plantea el uso de CO_2 como un co-reactivo o para su transformación en compuestos de valor agregado (ma *et al.*, 2009). Dentro de estos procesos destacan la reformación catalítica de CH_4 , la hidrogenación del CO_2 a metanol, la síntesis de dimetil carbonato, a partir CO_2 y metanol, procesos de síntesis de 1 – 2 propanodiol, síntesis de carbonatos cíclicos a partir de CO_2 y epóxidos o mediante CO_2 y sales de amonio (ma *et al.*, 2009). Estos procesos han sido estudiados empleando diversos tipos de catalizadores, en donde los elementos presentes de transporte son mecanismos de transferencia de masa y reacción, los catalizadores empleados suelen presentar heterogeneidad en la geometría de sus poros, con lo cual los procesos de transporte-reacción se ven afectados (Strizhak, 2004).

Los modelos clásicos que realizan uso de aproximaciones mediante la ecuación constitutiva de Fick, para el modelado de sistemas absorción-reacción, sin embargo, este planteamiento presenta limitaciones, ya que en estudios experimentales y teóricos la ecuación de Fick predice comportamientos como propagación infinita (Masoliver y Weiss, 1999) y a su vez no considera posibles

retrasos que puedan sufrir las partículas (Zhokh *et al.*, 2017), así mismo no contempla fenómenos subdifusivos o super difusivos, así como la heterogeneidad presentada por algunos materiales. Entonces con la finalidad de solventar el comportamiento de dispersión infinita, Cattaneo (1948) propone una corrección, incorporando un tiempo de relajación o tensor de relajación, el cual se define como el tiempo que tarda la masa en distribuirse y producir un flux, es decir un tiempo de retraso que le toma a las partículas producir un movimiento.

Los modelos generalizados han sido empleados para simular los procesos de difusión de fluidos confinados en estructuras de nano-poros heterogéneos Zhao *et al.*, (2018) en sus resultados denotan que al estado estacionario, los métodos de solución con difusión Fickiana y difusión anómala no presentan una diferencia significativa en cuanto a los resultados obtenidos, en un régimen subdifusivo concluyen que un modelo basado en ecuaciones de orden fraccional resulta más apropiado, ya que un modelo convencional tiende a sobre estimar ciertos efectos lo cual predice soluciones irreales.

Por otra parte Chang *et al.*, (2018) realiza énfasis en que el índice fraccional es el parámetro clave para determinar cambios en la concentración en tiempos tardíos, esto aplicado al estudio del transporte de gases en medios sólidos, donde se observa un comportamiento subdifusivo, en este estudio se comparan resultados obtenidos mediante modelos de orden fraccional con respecto a datos experimentales, concluyen que un sistema de tipo fraccional logra un mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos.

En general, los modelos basados en difusión anómala o no Fickiana han reflejado ser una herramienta importante para analizar sistemas con interacciones de mecanismos de reacción-difusión; sin embargo, dada la complejidad de sus soluciones son poco utilizados.

Quian *et al.*, (2017) propone un modelo de desorción de CO_2 , para una espuma de poliestireno, con lo cual su modelo considera una difusión de tipo no Fickiana, con su modelo logran una buena aproximación a datos experimentales, donde atribuyen el hecho de difusión no-Fickiana a fenómenos de retraso debido a la naturaleza viscoelástica del polímero. Otros estudios donde se hace uso de modelos de orden fraccional, para el término de la cinética de reacción es propuesto por Wang *et al.*, (2017) donde concluye que un modelo de orden fraccional presenta un mejor comportamiento de aproximación a resultados experimentales sobre una membrana sintética, usada para la absorción de CO_2 .

Chang y Sun, 2018 analizan un sistema de advección-dispersión en un medio heterogéneo, proponen una ecuación unidimensional fraccional como modificación a la ecuación de advección-dispersión, así como una propuesta derivada de la ley de Darcy. En este estudio se considera de forma fraccional la derivada con respecto al tiempo y a su vez la aportación del término dispersivo, mediante comparativas del modelo con datos experimentales llegan a la conclusión que el transporte de CO_2 en un medio poroso no puede ser representado apropiadamente por un modelo clásico, mientras que los modelos fraccionales presentan una mejor representación de los datos experimentales.

Planteamiento del problema

La absorción reactiva mediante el uso de membranas ha incrementado su importancia en la industria química. Su estudio se realiza ya sea mediante el desarrollo experimental o mediante modelos, donde el primero pretende encontrar condiciones de operación y generar membranas más robustas y eficientes, lo cual está asociado a altos costos y largos tiempos de estudio. Por su parte la descripción mediante modelos pretende eficientar tiempos y costos, a pesar de ello presenta algunos inconvenientes, debido a la complejidad del proceso la mayoría de los modelos reportados presentan limitaciones, por ejemplo, geometrías simples, simplificaciones al estado estacionario, o velocidades de propagación infinita, lo cual reduce su aplicación práctica. A pesar de que se cuenta con modelos más complejos generalmente no son usados para el estudio del proceso de transporte-reactivo, debido a que el estudio de modelos más robustos o que presenten consideraciones de comportamientos anómalos suelen presentar ecuaciones de mayor complejidad matemática.

Justificación.

Los procesos donde se presentan mecanismos de difusión reacción a través de medios con geometrías heterogéneas contribuye en la captura de CO_2 , sin embargo, los modelos de transporte implementados presentan situaciones irreales que reducen su aplicación práctica. El transporte en medios porosos de geometrías heterogéneas es una aplicación conocida donde se presentan procesos de difusión anómala.

La descripción correcta de los procesos de transferencia de masa y la cinética de reacción puede

coadyuvar al entendimiento del fenómeno de transporte, al diseño y avance en la implementación de sistemas de captura y mitigación de CO_2 . A pesar de la existencia de herramientas matemáticas para modelos generalizados, su uso actual se encuentra limitado, debido a la complejidad que representa su resolución, la literatura sobre los métodos numéricos para la resolución de ecuaciones diferenciales parciales de orden fraccional no se encuentran tan desarrolladas como para ecuaciones de orden entero.

Hipótesis.

El desarrollo de modelos generalizados provee una mejor descripción de la transferencia de masa, permitiendo comprender el comportamiento de los procesos de reacción-difusión a través de sistemas de una o más fases con consideraciones de la heterogeneidad geométrica del medio.

Objetivos.

Objetivo general

Modelar procesos de reacción-difusión mediante modelos generalizados, que permitan dilucidar los fenómenos intrínsecos en geometrías heterogéneas, encontrando condiciones que favorezcan el proceso de difusión-reactiva.

Objetivos específicos

- Desarrollar modelos generalizados, que describan el proceso de absorción-reacción en una fase.
- Formular esquemas numéricos para la solución de los modelos generalizados.
- Comparar entre modelos generalizados con diferentes configuraciones con modelos clásicos de absorción-reactiva.

- Análisis de sensibilidad para determinar las condiciones que favorezcan la absorción-reactiva de CO_2 .
- Desarrollar modelos generalizados, que describan el proceso de absorción-reacción en un sistema multifásico.

Marco teórico

En este capítulo se presenta la teoría fundamental en la cual se basan los modelos de orden fraccional y su aplicación a sistemas donde se presentan mecanismos de reacción-transporte en procesos multifásicos. Se abordan conceptos básicos necesarios para el estudio de procesos de difusión reacción partiendo de los modelos de difusión clásicos, así como correcciones a estos (modelo de Cattaneo) y la aplicación de herramientas matemáticas más extensas que permitan una descripción más profunda de sistemas complejos.

Emisiones de CO_2 .

El crecimiento eminente de la industria química ha puesto en manifiesto problemáticas ambientales inherentes a los procesos productivos, así mismo se ha hecho notoria la necesidad de trasladar la intensidad del consumo energético hacia una economía baja en carbono, generando modelos energéticos más eficientes y sostenibles. Esto va de la mano con la necesidad de desarrollo tecnológico y científico en materia de captura y almacenamiento de dióxido de carbono CO_2 . Las operaciones actuales para capturar de CO_2 utilizan un método de absorción química con monoetanol amina (MEA) como sorbente. El método es costoso y esta asociado a altos consumos de energía. El alto costo de los procesos es una barrera importante para la implementación de métodos de captura de carbono a corto plazo.

Dentro de los procesos de absorción de CO_2 se encuentra la absorción física, la cual consiste en la absorción del gas usando condiciones de alta presión y bajas temperaturas (Yu *et al.* , 2012). Por otra parte, se tiene la absorción mediante sorbentes que presenten reacción con el soluto, el proceso convencional incluye la entrada del flujo de gas a una torre empacada en donde se cuenta con un absorbente, usualmente el proceso se lleva a cabo a contra corriente, posterior a la absorción del

gas por el sorbente este es post-procesado mediante un tratamiento térmico y su reutilización mediante caudales de reflujo. Esta tecnología es la que se encuentra con mayor aplicación en procesos industriales, sin embargo, presenta algunos inconvenientes como es una baja capacidad de carga de CO_2 , altas tasas de corrosión, degradación del absorbente debido a reacciones secundarias, altos consumos de energía durante la regeneración del absorbente y la presurización para vencer la caída de presión en la torre empacada, así como grandes tamaños de equipo (Yu *et al.* , 2012).

Una de las tecnologías prometedoras para la separación de CO_2 en procesos industriales, es la separación de mezclas de gases mediante el uso de membranas, esto asociado a su potencial de ahorro energético comparado con métodos convencionales (Boucif *et al.* , 2010). A la fecha se han estudiado diferentes tipos de membranas para la absorción de CO_2 .

Absorción de CO_2 .

El calentamiento global como resultado del crecimiento de la emisión de gases efecto invernadero, se ha convertido en un tema central para el desarrollo de tecnologías que permitan su control y mitigación. El efecto del calentamiento global se asocia principalmente al CO_2 . La concentración en la atmósfera de CO_2 es de aproximadamente 400 *ppm* lo cual es significativamente elevada comparada con valores antes de la revolución industrial de alrededor de 300 *ppm*. En materia de legislación se han propuesto leyes y algunos proyectos de colaboración mundial entre ellos destaca el protocolo de Kyoto en el cual se incluye a 37 naciones industrializadas y a la Unión Europea a reducir la concentración de sus GHG en un 5,2 en el período de 2008 a 2012. La IEA informa que los sistemas de captura de CO_2 son altamente requeridos para el control del cambio climático y que su contribución debe de ser alrededor de un 19% para el 2050, por lo cual resulta de vital importancia el desarrollo de tecnologías eficientes para la captura de CO_2 que logren satisfacer la demanda en la reducción de las emisiones de este gas a la atmósfera. Las limitaciones en la transferencia de masa en las tecnologías para la captura de CO_2 incluyendo procesos de absorción y adsorción, ha impulsado el desarrollo de uso de sistemas híbridos, sin embargo, estas tecnologías aún se encuentran en su desarrollo experimental.

Dentro de estas tecnologías la de mayor aplicación es absorción, sin embargo, estos procesos pre-

sentan algunos inconvenientes como son corrosión a los equipos, altas tasas de consumo energético y el requerimiento de altos volúmenes del líquido absorbente. Por ello se han propuesto procesos alternativos como es la adsorción, sin embargo, presenta limitaciones con la difusión del gas a los poros o mesoporos del adsorbente, los coeficientes de difusión de este tipo de materiales son alrededor de tres órdenes de magnitud más elevado que en el caso de los procesos de absorción, vinculado a esto también se destaca las bajas capacidades de adsorción de CO_2 a presión baja y el efecto de la interacción de otros gases con el adsorbente, lo cual aún limita su aplicación práctica. El estudio de los procesos de absorción se centra en la modificación los absorbentes o determinar la condiciones para mejorar los coeficientes de transferencia de masa del gas al absorbente. En general los absorbentes empleados pueden clasificarse en dos grupos.

- Absorción física.

La operación de la absorción, donde el proceso se lleva a cabo en dos etapas, inicialmente se da la absorción en condiciones de presión elevada y temperaturas bajas, con la finalidad de mejorar la solubilidad del CO_2 en el líquido absorbente y posteriormente la liberación del gas en donde se reduce la presión y se aumenta la temperatura. Existe varios procesos comerciales desarrollados mediante este principio, dentro de ellos se encuentran aquellos que emplean Selexol, Rectisol, Purisol y Fluor (Yu *et al.* , 2012).

- Absorción química.

El proceso típico de absorción mediante solventes que presentan reacción química consiste en la absorción y la regeneración térmica, este es el proceso con mayor desarrollo tecnológico para la captura de CO_2 y siendo el que se encuentra más comercializado. Sin embargo, el proceso presenta inconvenientes de corrosión de equipos, bajas capacidades de carga de CO_2 degradación del absorbente por su interacción con otros gases, altos consumos energéticos, requiere de equipos de gran tamaño. Los solventes usados para estos procesos constante de alcano aminas, ya sean aminas primarias, secundarias o terciarias e inclusive mezclas de estas, soluciones acuosas de amoniaco, soluciones acuosas de carbonatos (Yu *et al.* , 2012; Aishah Rosli y Low, 2017).

Actualmente se han desarrollado líquidos iónicos como una opción más al proceso de absorción, estos líquidos pueden realizar tanto fisisorción como quimisorción (Aishah Rosli y Low, 2017).

Así mismo el avance en la tecnología de absorción de CO_2 , se ha abordado desde la generación de equipos y la configuración de los mismos, buscando con ello una mejora en las áreas de transferencia de masa, reducción de los equipos, mejores eficiencias y reducción en los costos de operación. El desarrollo de tecnologías híbridas como la absorción mediante el uso de sistemas con membranas, son empleadas para separar diferentes fases, mediante la restricción total o parcial del transporte de una o más especies presentes en un fluido, en una de las fases se propicia una reacción química. Esta técnica se opera en una amplia gama de niveles de concentración y tasas de flujo volumétrico. Las notables ventajas del uso de membranas sobre las tecnologías convencionales son el tamaño físico del equipo y la reducción de peso del gas-líquido, así como el incremento en el área de transferencia. Además de su flexibilidad, modularidad y eficiencia energética, este proceso ofrece una alta selectividad y una fuerza motriz de transporte apreciable, incluso para bajos niveles de concentración. Además, el uso de membranas ofrece un área de contacto mucho más grande por unidad volumen en comparación con torres empacadas, ya que supera las desventajas tales como el arrastre e inundación a altos caudales, además reduce la formación de espuma (Gabelman y Huang., 1999; Pabby y Sastre, 2013).

Este tipo de membranas están típicamente hechas de materiales hidrófobos, tales como polipropileno (PP), polietileno (PE), politetrafluoroetileno (PTFE), o fluoruro de polivinilideno (PVDF). La membrana funciona como un dispositivo de transferencia de masa de contacto continuo, tal como una torre empacada. Sin embargo, no es necesario dispersar físicamente una fase en el otro para separar las fases una vez que el proceso se encuentra completado (Pabby y Sastre, 2013).

Modelado.

Fenómenos de transporte.

Los fenómenos de transporte dentro de la ingeniería de procesos resultan de relevancia dado que en base a ellos se logra el entendimiento y caracterización del transporte de fluidos, la cantidad de materia y energía. Para el estudio de los procesos donde se encuentran implicados procesos de transporte se hace uso de las llamadas ecuaciones constitutivas, donde los tres mecanismos de

transporte se pueden describir mediante una ecuación básica Ec.(1) (Slattery, 1999).

$$\psi = -\delta \nabla \cdot \Gamma \quad (1)$$

donde ψ representa el flux de la cantidad que se transporta, δ es el coeficiente de transporte, y Γ la propiedad asociada al transporte, el operador ∇ denota las diferentes direcciones donde se puede llevar a cabo el proceso de transporte. Las leyes constitutivas que representan cada uno de los fenómenos de transporte pueden describirse como:

- Ley de la viscosidad de Newton.

$$\tau = -\mu \nabla v \quad (2)$$

donde τ es el esfuerzo cortante, μ es la viscosidad, v es la velocidad.

- Ecuación constitutiva de Fourier

$$q = -K \cdot \nabla \theta \quad (3)$$

donde q es el vector que representa el flux calor, K es la conductividad térmica y θ es la temperatura

- Ecuación constitutiva de Fick

$$J = -D \nabla C \quad (4)$$

donde J es el flux molar de masa, D es el coeficiente de difusión y C es la concentración.

Reacción-Difusión

El estudio de los procesos difusivos pretende describir el transporte neto de moléculas debido a un gradiente de concentración, esto dado un movimiento molecular aleatorio, donde la descripción de este fenómeno, por lo general se encuentran basada en la ecuación de Fick. Esta ecuación supone que el flujo de materia es proporcional al gradiente de concentración, con un factor de proporcionalidad, denominado coeficiente de difusión (D), así mismo supone que el valor de D es independiente de la concentración y su gradiente, Por otra parte, la ecuación constitutiva de Fick supone una distribución Gaussiana lo que genera velocidades de propagación infinitas, o dicho de otra forma, que la difusión de una especie avanza demasiado formando una campana Gaussiana,

aún en un período infinitesimal de tiempo.

Modelos de difusión.

Modelo de Fick.

El esquema convencional para abordar el problema de transporte a través de una membrana es un modelo de difusión, en general suele estudiarse mediante el esquema propuesto por la segunda ley de Fick, la cual determina que el cambio de la concentración de un componente en estado transitorio es dependiente del cambio de la concentración en el espacio donde este se difunde, lo anterior asociado a una constante de proporcionalidad constante, denominado coeficiente de difusión (D), este hecho se modela mediante la Ec. (9).

La ecuación de Fick puede deducirse a partir de la ley general de la conservación, considerando un área característica (S) y un volumen independiente del tiempo (V), acorde a la ley de conservación se tiene que el cambio de la densidad de partículas con respecto al tiempo sobre un volumen es proporcional al flujo de partículas a través de una superficie o área característica, más la producción o consumo de partículas en el volumen, esto resulta:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V C(x,t) dV = - \int_S J \cdot dS + \int_V F(C,x,t) \quad (5)$$

Aplicando el teorema especial de transporte al lado izquierdo de la ecuación y el teorema de la divergencia al primer término del lado derecho de la Ec. (5):

$$\int_V \left[\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot J - F \right] dV = 0 \quad (6)$$

Los límites sobre la integral son arbitrarios, resultando:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla \cdot J + F(C) \quad (7)$$

Sustituyendo la ecuación constitutiva para el flux (J) descrita por Ec. (7), y

$$J = -D\nabla C \quad (8)$$

sustituyendo en la Ec. (7) se tiene:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C + F(C) \quad (9)$$

considerando la Ec. (9) considerando movimiento unidireccional y sin un termino fuente o consumo se tiene:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (10)$$

Resolviendo con una condición inicial $C(x,0) = C_0\delta(x-x_0)$ y condiciones de frontera $C = 0$ en $x = 0$ y $C = 0$ en $x = L$. La solución resultante de este sistema (Masoliver y Weiss, 1999) es:

$$C(x,t) = \frac{C_0}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}\right) \quad (11)$$

Esta solución describe un cambio de concentración puntual al tiempo $t = 0$ y sugiere que las partículas que se difunden lo hacen a una velocidad de propagación infinita, esto es debido a que la Ec. (9) es de naturaleza parabólica. En la Figura 1 se aprecia que se presentan partículas alejadas

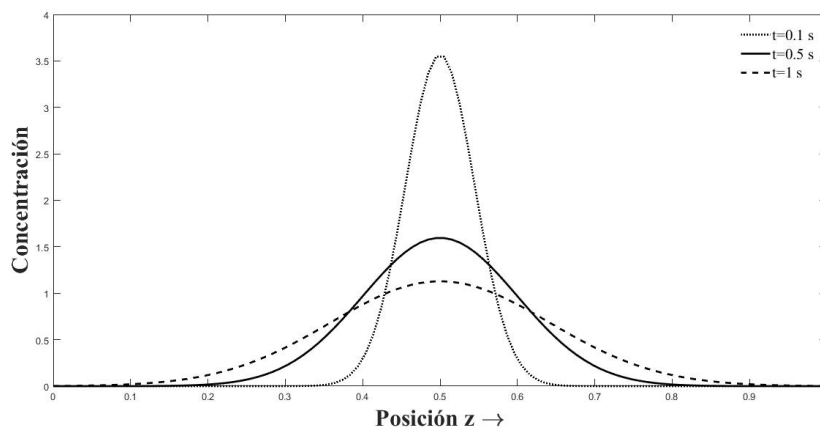


Figura 1: Solución a la segunda ley de Fick $D = 0,01 \frac{m^2}{s}$ y $x_0 = 0,5m$

del origen, lo cual sugiere que el proceso de transporte se realiza casi instantáneamente. Este

modelo proporciona una aproximación que permite comprender la dinámica espacio-temporal. El uso del modelo propuesto por Fick presenta inconvenientes ya que predice comportamientos que no tienen un sentido físico, supone velocidades de propagación infinitas; es decir que, aunque pase un tiempo infinitesimal hay propagación en distancias considerablemente largas.

Modelo de Cattaneo o ecuación de difusión hiperbólica.

El origen de la propagación infinita que exhibe el modelo de difusión de Fick es debido a una perturbación local que se puede asociar al carácter de la ecuación siendo del tipo parabólico. Es por ello que Cattaneo propuso una modificación a la ecuación de difusión Ec.(4) mediante la introducción de un término de retraso, este término es conocido como el tiempo de relajación (τ). Basándose en este hecho el modelo de Cattaneo (Ec. 13). Inicialmente Cattaneo realiza la modificación de la ecuación de constitutiva de Fick mediante la definición de flux de materia:

$$J + \tau \frac{\partial J}{\partial t} = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (12)$$

Entonces el modelo de Cattaneo para la difusión-reacción esta dado por:

$$\tau \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} + \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + F(C) \quad (13)$$

La Ec. (13) considerando $F(C)$ como un termino reactivo, puede reescribirse como:

$$\tau \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} + \frac{\partial}{\partial t} [1 + \tau F(c)] = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + F(C) \quad (14)$$

La solución del modelo de Cattaneo sin considerar un termino fuente o consumo con condición inicial en $x = 0$ y $t = 0$ se encuentra dada por:

$$C(t, x) = \begin{cases} \frac{1}{N} e^{-[\frac{t}{2\tau}] I_0 \left[\frac{1}{N} \sqrt{\frac{x}{\tau}} \right]} & |x| < \sqrt{\frac{D}{\tau} t} \\ 0 & |x| > \sqrt{\frac{D}{\tau} t} \end{cases} \quad (15)$$

donde I_0 es la función modificada de Bessel y $\xi = Dt^2/\tau - x^2$ y $N = \sqrt{4Dt}$

Nótese que si factor de relajación $\tau \rightarrow 0$ se recupera la ecuación constitutiva de Fick donde la velocidad de propagación se vuelve infinita (Compte y Metzler, 1997).

Teniendo en cuenta la ecuación de continuidad la ecuación de reacción difusión para el modelo de Cattaneo resulta (Méndez *et al.*, 2010):

$$\tau \left[\frac{\partial^2 C}{\partial t^2} + \frac{\partial(F(C))}{\partial t} \right] + \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - F(C) \quad (16)$$

La ecuación de reacción difusión de Cattaneo incluso cuando $C(x,0) \geq 0$ la solución del sistema

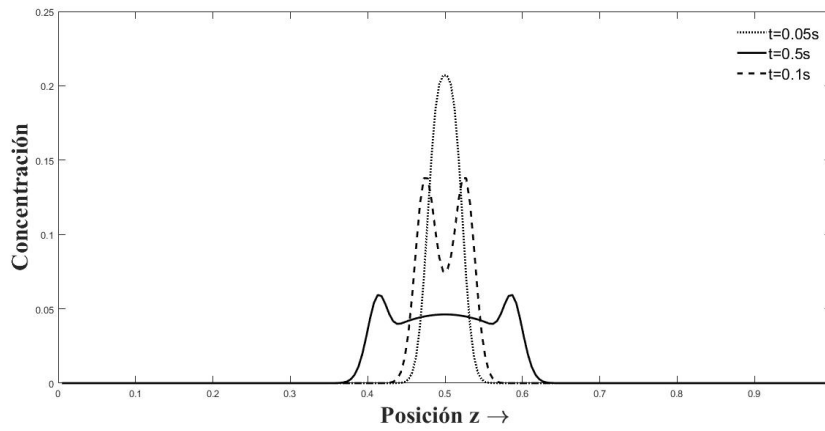


Figura 2: Difusión de Cattaneo, $\tau = 0,1$

$C(x,t)$ puede tomar valores negativos, lo cual confiere una situación irreal en un sistema físico. Para garantizar el carácter disipativo de la ecuación de difusión reacción telegráfica, el coeficiente de amortiguamiento $1 - \tau F'(C)$ debe de ser positivo por ende (Méndez *et al.*, 2010):

$$F'(C) < \frac{1}{\tau} \forall C \quad (17)$$

La relación entre el tiempo de τ del flux y el tiempo escalado de $\frac{1}{F'(C)}$ aparentemente es un requerimiento netamente matemático, sin embargo, con ello se puede comprender las principales limitantes de la ecuación de Cattaneo (Méndez *et al.*, 2010). Para un sistema de n especies se tiene:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x} + F_i(C) \quad (18)$$

y

$$\tau \frac{\partial J_i}{\partial t} + J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (19)$$

entonces la ecuación reacción-transporte generalizado queda como:

$$\tau_i \frac{\partial C_i}{\partial t^2} + \frac{\partial C_i}{\partial t} - \tau_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial F_j}{\partial C_j} \frac{\partial C_j}{\partial t} = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} + F_i(C) \quad (20)$$

La aplicación de la ecuación de Cattaneo se ha intensificado debido a su carácter de retardo y a su vez a que generaliza casos de transporte de calor y de difusión de partículas (Méndez *et al.*, 2010).

Las Ec. (9,13) son usadas para modelar sistemas donde se presente transferencia de masa, sin embargo cada día surgen nuevos procesos donde se observan que el comportamiento no puede ser descrito mediante modelos de Fick o Cattaneo. Por ende se ha propiciado la inclusión de nuevas herramientas matemáticas, que permitan dilucidar fenómenos anómalos.

La difusión anómala se presenta en sistemas con geometrías heterogéneas o lejos del equilibrio termodinámico (E. Bouchaud, 1990), se caracteriza porque su constante de difusión y el desplazamiento medio cuadrático es de la forma $\langle x^2(t) \rangle \propto t^\alpha$ para $\alpha \neq 1$ (Qi y Jiang, 2011), esto conlleva a la introducción de ecuaciones diferenciales de orden fraccional (EDOF) dentro de los modelos de difusión.

Ecuaciones de orden fraccional.

Cuando partículas pequeñas se suspenden en un fluido, estas parecen vibrar aleatoriamente, este fenómeno fue investigado por Robert Brown en 1827. Posteriormente los resultados centrales en la teoría de Einstein del movimiento Browniano son que el desplazamiento cuadrático medio de la partícula se escala linealmente con el tiempo y la función de densidad. Esto resulta característico de la difusión estándar en muchas descripciones matemáticas; random walk, teorema central del límite, la ecuación de Langevin, las ecuaciones de difusión, procesos de Wiener (Ajlouni y Al-Rabai'ah, 2010).

El cálculo fraccional es de utilidad para expresar la disipación y cuantificar sistemas no conservativos asociados, los sistemas fraccionales, pueden ser considerados como una generalización de los sistemas de orden entero (Ajlouni y Al-Rabai'ah, 2010; Méndez *et al.*, 2010). Las ecuaciones

diferenciales de orden fraccional (*EDOF*) tienen la forma general de:

$$D^{\gamma_n}x(t) + a_n D^{\gamma_{n-1}}x(t) + \dots + a_2 D^{\gamma_1}x(t) + a_1 x(t) = u(t) \quad (21)$$

donde D^{γ_i} es el operador diferencial de orden fraccional γ_i . Para solucionar este tipo de ecuaciones se emplean diferentes definiciones del operador diferencial de orden fraccional, tales como la derivada fraccional de Grunwald-Letnikov (Scherer *et al.* , 2011; Coronel *et al.* , 2018).

Una de las formas de introducir formalmente las ecuaciones de orden fraccional es la diferenciación repetida de una integral de potencia.

$$\frac{d^m}{dx^n}x^m = \frac{m!}{(m-n)!}x^{m-n} \quad (22)$$

Para una potencia arbitraria μ la diferenciación repetida se presenta como:

$$\frac{d^\alpha}{dx^\alpha}x^\mu = \frac{\Gamma(\mu+1)}{\Gamma(\mu-n+1)}x^{\mu-\alpha} \quad (23)$$

donde la función Γ reemplaza las factoriales, con la finalidad de generalizar a un orden arbitrario de diferenciación α . La extensión de la Ec. (23) corresponde a la definición de la derivada de Riemann-Liouville.

El termino de difusión puede manejarse como la propagación de partículas transportándose de las regiones de alta concentración a las regiones con menor concentración; sin embargo, a pesar de la difusión Fickiana es un concepto muy general, siendo capaz de caracterizar sistemas subdifusivos en escalas temporales grandes, este no describe todos los fenómenos difusivos, cada vez se encuentran más procesos en la naturaleza en donde el desplazamiento cuadrático medio de partículas como una potencia de tiempo es diferente a la unidad, es decir:

$$\langle x(t)^2 \rangle = Dt^\gamma \quad (24)$$

donde sí $0 < \gamma < 1$ el proceso es subdifusivo donde las partículas que se propagan con un tiempo más lento que la difusión Fickiana, si $1 < \gamma < 2$ el proceso es super difusivo, en el cual las partículas se propagan arbitrariamente más rápido (Méndez *et al.* , 2010). Este tipo de difusión es denominado difusión no Fickiana o difusión anómala.

Actualmente, este enfoque conduce a modificaciones en la ecuación de difusión, donde se incluye el uso de EDOF, ya sea con la inclusión del índice fraccional en el término espacial o temporal, siendo este enfoque ampliamente utilizado para describir fenómenos de tipo anómalo (Henry *et al.*, 2010).

Modelo de Fick generalizado.

Para el caso del modelo de Fick se toma como base la Ec. (9), realizando una generalización de orden fraccional en la derivada temporal del balance descrito por la Ec. (9) se tiene:

$$\frac{\partial^\alpha C}{\partial t^\alpha} = D_\alpha \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - k_\alpha F(C) \quad (25)$$

donde α denota el exponente fraccional tal que para procesos subdifusivos $0 < \alpha < 1$ y para procesos superdifusivos $1 < \alpha < 2$. Es apreciable que si se tiene $\alpha = 1$, se recupera el modelo clásico de reacción difusión. La velocidad de reacción k_α y la constante difusiva D_α , se describen como parámetros de orden fraccional (Compte y Metzler, 1997).

La solución para una distribución del tipo Gaussiana de orden fraccional con condiciones iniciales $C = 0$ en $x = 0$ y $C = 0$, resulta (Henry *et al.*, 2010):

$$C(x,t) = \frac{C_0}{\sqrt{4\pi Dt^\alpha}} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt^\alpha}\right) \quad (26)$$

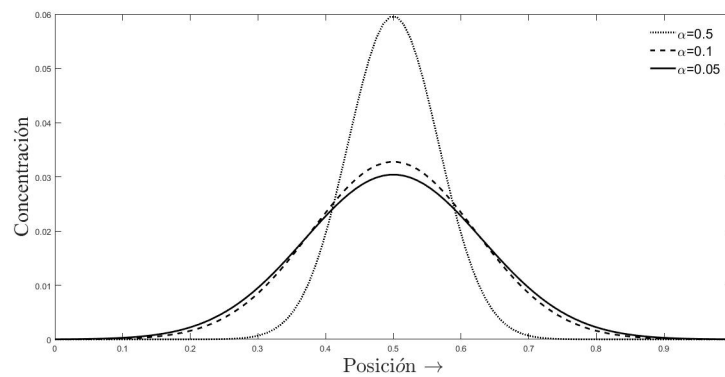


Figura 3: Distribución Gaussiana, proceso subdifusivo para $\alpha = 0,5$, $\alpha = 0,1$, $\alpha = 0,05$

En la Figura 3 se exhiben perfiles de concentración para fenomenos subdifusivos, donde se escala el tiempo con lo cual se logra una disminución de la propagación infinita, este hecho asociado al factor fraccional α .

Modelo de Cattaneo generalizado.

Para generalizar el modelo de Cattaneo las derivadas de orden fraccional se adicionan a la Ec. (12) resultando:

$$J + \tau^\alpha \frac{\partial^\alpha J}{\partial t^\alpha} = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (27)$$

y

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} - F(C) \quad (28)$$

donde α denota el exponente fraccional tal que para procesos subdifusivos $0 < \alpha < 1$ y para procesos superdifusivos $1 < \alpha < 2$. Se observa que si $\alpha = 1$ se recupera el modelo tradicional de Cattaneo y si $\tau^\alpha = 0$ se recupera el modelo de Fick. mediante el uso de transformada de Laplace y transformada inversa de Laplace se acoplan la Ec. (27) y la Ec. (28) se obtiene:

$$\tau \left[k \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} + \frac{\partial C}{\partial t} \right] + \frac{C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - F(C) \quad (29)$$

con la finalidad de dilucidar el impacto que tiene el efecto transporte-reacción, así mismo simplificar la resolución del modelo, se coloca la Ec. (29) en su forma adimensional, tal que:

$$\bar{\tau} \left[\Phi^2 \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{t}^2} + \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} \right] + \frac{\bar{C}}{\partial \bar{t}} = D \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{x}^2} - \Phi^2 F(C) \quad (30)$$

donde los parámetros adimensionales se definen como: $\bar{z} = \frac{z}{L}$; $\bar{C} = \frac{C}{C_s}$; $\bar{t} = \frac{tD}{L^2}$; $\bar{\tau} = \frac{\tau D}{L^2}$ y el módulo de Thiele definido como $\Phi = \sqrt{\frac{L^2 k}{D}}$ el cual describe los efectos de la reacción química y el fenómeno difusivo. Este modelo es en geometría rectangular; sin embargo, puede generalizarse para otras geometrías, tal que:

$$\bar{\tau} \left[\Phi^2 \frac{\partial^2 \bar{C}_A}{\partial \bar{t}^2} + \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial \bar{t}} \right] + \frac{\bar{C}_A}{\partial \bar{t}} = \frac{D}{\bar{x}^m} \frac{\partial}{\partial \bar{x}} \left(\bar{x}^m \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{x}} \right) - F(C) \quad (31)$$

donde m puede tomar valores de $m = 0, m = 1, m = 2$, para los cuales se tienen geometría rectangular, cilíndrica y esférica, respectivamente.

Modelos de absorción.

El modelado de procesos de absorción de gases a través de membranas se ha abordado mediante diferentes esquemas.

- Modelo de resistencia a transferencia de masa por película.

En la operación donde no se presenta humectación de la membrana, la interfaz gas-líquido se encuentra en la boca de poros de la membrana adyacente al lado del líquido. El control cuidadoso de la presión a través de la membrana debe preservar esta interfaz inmóvil. La transferencia de masa en la absorción de gases por membrana consta de los siguientes pasos consecutivos: (1) difusión del bulk de la fase gaseosa a la entrada del poro de la membrana, (2) difusión a través de los poros de la membrana desde la entrada de los poros a la interfaz gas-líquido, y (3) absorción en la fase líquida mediante difusión con o sin reacción química. Normalmente utilizada para describir la transferencia de masa transmembrana e interfase, la película especifica tres resistencias principales a la transferencia de masa, como la que se encuentra en la película del gas, la membrana y la película líquida. En los procesos de absorción de gases por membrana con reacción química en donde no se humedece la membrana, la resistencia de la película de gas es tan importante como la resistencia de la película de líquido, especialmente cuando se presenta una baja solubilidad. En función de la concentración y / o la fuerza de transmisión de presión parcial a través de la membrana, el flujo molar del componente A por unidad de fibra, J_A , es:

$$J_A = K_L \left(\frac{P_{A,G}}{m} - \frac{P_A^*}{m} \right) = k_G (P_{A,G} - P_{A,M}) = km(P_{A,M} - P_{A,i}) = k_L E \left(\frac{P_{A,i}}{m} - \frac{P_A^*}{m} \right) \quad (32)$$

donde k_L , k_M y k_G son los coeficientes de transferencia de masa de la película líquida (m/s), de la membrana ($mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-2} \cdot Pa$), y de la película del gas ($mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-2} \cdot Pa$), respectivamente y K_L es el coeficiente de transferencia de masa total (m/s), $P_{A,G}$, $P_{A,M}$, y $P_{A,L}$ son las presiones parciales del componente A (Pa) en la fase gas, la presión en la interfase gas-líquido y la presión en la interfaz gas-líquido. $C_{A,G}$, $C_{A,i}$, $C_{A,L}$ son la concentración molar del componente A ($mol \cdot m^{-3}$) en

la fase gas, en la interfase gas-líquido y en la fase líquida respectivamente, m es el coeficiente de distribución del componente A entre la fase gaseosa y la fase líquida $Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$ que es igual a la constante de Henry para la absorción puramente física; y E es el factor de mejora debido a reacción química.

El modelo representado por la Ec. 32 es valido bajo las siguientes consideraciones: condición de estado estacionario, perfil de concentración discontinua en la interfaz gas-líquido, equilibrio en la interfaz gas-líquido, difusión de la película a través de la interfaz gas-líquido (es decir, sin gradiente de velocidad), despreciar el efecto de la morfología de los poros en la transferencia de masa, la distribución uniforme del tamaño de los poros y el grosor de la membrana, bulk del líquido bien mezclado y las mismas fuerzas impulsoras para la absorción física y química. Cuando la el liquido fluye por el interior de la membrana, el coeficiente de transferencia de masa global de la membrana, basado en la resistencia de la película del liquido esta dada por la Ec.(33), cuando el gas es el que fluye por el interior de la membrana el coeficiente de transferencia de masa total esta dado por la Ec. (34).

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{mk_G} \left(\frac{d_i}{d_o} \right) + \frac{1}{mk_M} \left(\frac{d_i}{d_m} \right) + \frac{1}{Ek_L} \quad (33)$$

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{mk_G} \left(\frac{d_o}{d_i} \right) + \frac{1}{mk_M} \left(\frac{d_o}{d_m} \right) + \frac{1}{Ek_L} \quad (34)$$

Las limitaciones de las Ec. (33, 34) se encuentran en el hecho de que el volumen en el bulk de la fase líquida esta garantizada dentro de una fibra de diámetro pequeño, que las fuerzas impulsoras para la absorción física y química no son siempre las mismas, y el aumento de carga en la dirección axial.

En la Figura 4 se presenta a detalle el proceso de transferencia de masa basado en resistencias, empleado para el modelo de película, en el se exhiben los perfiles de concentración considerados por este modelo así como los coeficientes de transferencia de masa de una fase a otra.

- Coeficiente de transferencia de masa total.

En estudios experimentales suele usarse como referencia para el calculo de coeficiente de transferencia de masa total K_L para procesos de absorción mediante membranas.

$$K_L = \frac{V_L}{S} \frac{C_{A,out} - C_{A,in}}{\Delta C_m} \quad (35)$$

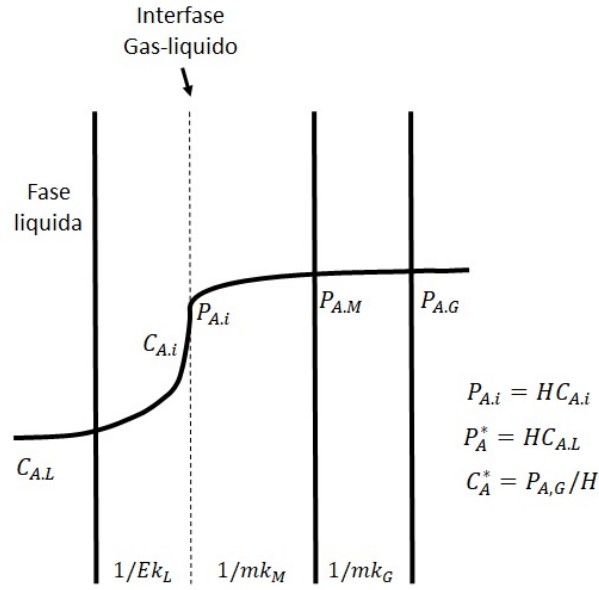


Figura 4: Perfiles de concentración y resistencia en una fibra. modelo de película

donde el cambio de la concentración del componente en la membrana esta dado por:

$$\Delta C_m = \frac{\left(\frac{P_{A,in}}{H} - C_{A,out}\right) - \left(\frac{P_{A,out}}{H} - C_{A,in}\right)}{\ln \frac{\frac{P_{A,in}}{H} - C_{A,out}}{\frac{P_{A,out}}{H} - C_{A,in}}} \quad (36)$$

modificando la Ec.(35) basando en la caída de presión en la fase gaseosa y el supuesto de fluido ideal tanto en la parte interna de la membrana como en la externa, resulta:

$$K_L \cdot A = \frac{mR}{\Delta P_m} \quad (37)$$

donde R es la tasa de absorción de CO_2 por unidad de volumen de la membrana y ΔP_m es la presión media logarítmica, la cual físicamente es la fuerza impulsora.

El coeficiente de transferencia de masa total (volumétrico) (K_Ga), que se usa comúnmente en la absorción en columnas empacadas (Aroonwilas y Veawab, 2004), también a sido usado con éxito para medir el rendimiento de absorción de gases mediante membranas y la comparación del rendimiento contra columnas empacadas (deMontigny *et al.*, 2006; Yang *et al.*, 2008), el coeficiente

total volumétrico esta dado por:

$$K_G a = \frac{G_I}{P(y_{A,G} - y_{A,G}^*)} \frac{dY_{A,G}}{dz} \quad (38)$$

donde G es la tasa de flujo del gas inerte, $Y_{A,G}$ es la relación molar de CO_2 , $\frac{dY_{A,G}}{dz}$ es el gradiente de concentración del soluto y P es la presión total.

- Coeficiente de transferencia de masa en el líquido.

En sistemas donde se estudian procesos físicos de absorción de gases por membranas donde la fase líquida fluye por el interior de la membrana existen dos modelos convencionales para estimar el coeficiente de transferencia de masa k_L se calcula como:

$$Sh = \frac{k_L d}{D_A} = \sqrt[3]{(3,37^3 + 1,62^3 Gz)} \quad \text{para} \quad 10 < Gz < 20 \quad (39)$$

$$Sh = \frac{k_L d}{D_A} = 1,62 \sqrt[3]{Gz} \quad \text{para} \quad Gz > 20 \quad (40)$$

donde Sh es el número de Sherwood, Gz es el número de Graetz $Gz = \frac{v_L d_i^2}{D_A L}$, d_i es el diámetro interno de la membrana, D_A es la difusividad molecular del gas y V_L es la velocidad de la fase líquida. La Ec.(39) se deriva de condiciones de interfaz gas-líquido constantes (Kreulen *et al.* , 1993), el modelo propuesto por la Ec. (40) se encuentra basado en supuesto de flujo laminar completamente desarrollado a través de la membrana (Nii y Takeuchi, 1994; Rangwala, 1998).

Las limitaciones de los modelos presentados por la Ec. (39) y Ec. (40) se presentan debido a que asumen un flujo uniforme del fluido a través de la membrana, sin embargo, en la práctica, se produce un flujo irregular debido a la naturaleza polidispersa de la membrana. Lo cual conlleva a una sobreestimación del coeficiente de transferencia de masa, a la vez estos modelos no realizan consideraciones de procesos donde se presenten fenómenos de reacción (Li y Chen, 2005).

La correlación usada para evaluar el coeficiente de transferencia de masa cuando la fase líquida fluye a través de la coraza generalmente se expresa como la Ec. (41).

$$Sh = f(Re, Sc) = a Re^m Sc^n \quad (41)$$

donde Re es el número de Reynolds, Sc es el número de Schmidt, y a, m, n son constantes. Recientemente se han propuesto modificaciones a la Ec.(41) incorporando factores como el diámetro hidráulico d_n , la longitud efectiva de la membrana L , así como el factor de empacamiento ϕ con la finalidad de estimar los coeficientes de transferencia de masa para absorción de CO_2 usando soluciones de alcanos aminas en membranas (Lu *et al.*, 2007).

$$Sh = 5,85(1 - \phi) \frac{d_n}{L} Re^{0,60} Sc^{0,33} \quad (42)$$

- Coeficiente de transferencia de masas en el gas.

Las correlaciones para aproximar el comportamiento del coeficiente de transferencia de masa en membranas son de la forma de la Ec. (42), estas pueden ser empleadas para sistemas específicos que implican la absorción de CO_2 en absorción de gases en membranas, la contribución de la resistencia de la fase gas solo resulta significativa para bajas velocidades del gas (Gabelman y Huang., 1999).

- Coeficiente de transferencia de masa en en la membrana.

En estudios de absorción de CO_2 en membranas el coeficiente de transferencia de masa de la membrana (basado en el hecho de que no existe humectación), k_M se aproxima usando alguno de los modelos:

$$k_M = \frac{D_{eff}}{\tau \Delta r} \quad (Mavroud \text{ et al. }, 2003) \quad (43)$$

$$k_M = \frac{2D_{eff}\epsilon}{\tau d_i \ln\left(\frac{d_o}{d_i}\right)} \quad (Lin \text{ et al. }, 2008) \quad (44)$$

donde ϵ , es la porosidad de la membrana, τ es la tortuosidad, Δr es el grosor de la membrana, d_i y d_o es el diámetro interno y externo, respectivamente.

La difusividad efectiva en los poros llenos de gas (D_{eff}) se estima desde la difusividad de Knudsen (D_{Knud}) y la difusividad binaria (D_G) del CO_2 en la fase gas, cuando el poro del diámetro de encuentra entre 1×10^{-7} a 1×10^{-5} m siendo:

$$\frac{1}{d_{eff}} = \frac{1}{D_{Knud}} + \frac{1}{D_G} \quad (45)$$

Para el caso donde se presente una humectación de la membrana, aun cuando esta sea parcial, se

presenta un incremento en la resistencia de la membrana. El coeficiente de transferencia de masa es evaluado en terminos de la fracción de poros humectados (x) (Mavroud *et al.* , 2003) o la fracción de la profundidad del liquido que penetra en la membrana (β) (Lin *et al.* , 2008).

$$\frac{1}{k_m} = (1-x) \frac{\tau \Delta r}{D_G} + x \frac{\tau \Delta r}{D_L} \quad (46)$$

$$\frac{1}{k_M} = \frac{\beta}{K_{M, \text{lleno de liquido}}} + \frac{1-\beta}{k_{M, \text{lleno de gas}}} \quad (47)$$

Los valores reportados para el coeficiente de transferencia de masa se han reportado en un rango de $4,77 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ a $7,5 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ para mezclas de $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ en sistemas de absorción de 2-amino-2-metil-1-propanol + piperazina, y metildietanolamina+piperazina en membranas de polifluoruro de vinilideno (PVDF) con un poro de tamaño medio de $0,2 \mu\text{m}$ (Lin *et al.* , 2008).

- Factor de mejora.

El factor de mejora se encuentra definido como la relación entre el flux en el líquido por la presencia de reacción química y el flux de una absorción puramente física.

$$E = \frac{J_{A,q}}{J_{A,f}} \quad (48)$$

Los modelos tradicionales (modelo de películas) tiene aplicaciones limitadas para aproximar el factor de mejora E en membranas porque es posible que el bulk no se encuentra bien mezclado, esto debido al diámetro de la membrana, bajos números de Re y gradientes de velocidad cercanos a cero en la zona de transferencia de masa.

Debido a estas limitaciones se hace uso de ecuaciones diferenciales para describir la absorción en una membrana, sin embargo los modelos de película pueden aplicarse cuando el bulk se encuentra bien mezclado en tiempos de contacto das-líquido cortos. En ese sentido se han formulado esquemas para la estimación del factor de mejora (Lu *et al.* , 2007).

$$E = \frac{Ha^2}{2(E_\infty^* - 1)} + \sqrt{\frac{Ha^2}{4(E_\infty^* - 1)^2} + \frac{E_\infty^* Ha^2}{E_\infty^* - 1}} + 1 \quad (49)$$

donde Ha es el número de Hatta y E_∞^* es un factor de mejora infinito y se encuentran definidos

como:

$$Ha = \frac{1}{k_L^o} + \sqrt{k_{ov}D_A} \quad (50)$$

$$E_\infty^* = \left(1 + \frac{C_{B,entrada}D_B}{mC_{A,i}D_A}\right) \left(\frac{D_A}{D_B}\right)^{0,50} \quad (51)$$

donde k_L^o es el coeficiente de transferencia de masa para absorción física, k_{ov} es la tasa de reacción global, $C_{B,entrada}$ es la concentración de la alcanoamina a la entrada, D_A y D_B son slo coeficientes de difusión del CO_2 y le alcanoamina respectivamente, y $C_{A,i}$ es la concentración de CO_2 en la interfase.

- Modelo basado en ecuaciones diferenciales.

En la Figura 5 se muestra un diagrama de un proceso de absorción mediado por membranas, en una configuración de operación a contra corriente. En el extremo izquierdo se tiene un gas (en $z = 0$) que fluye dentro de una coraza ($z = L$). El gas difunde de la fase gaseosa hacía la fase líquida a través de los poros de la membrana, la cual presenta una alta permeación para gases específicos, finalmente son absorbidos por la solución líquida que fluye por el tubo, donde tiene lugar la absorción física, reacción o una combinación de estos procesos. (Boucif *et al.* , 2010).

El flujo que pasa por el interior del tubo es descrito mediante un modelo de flujo laminar, mientras que el flujo al interior del la coraza se modela mediante el modelo de superficie libre de Happel.

Las ecuaciones gobernantes del sistema propuesto (Ghadiri *et al.* , 2012; Zhang *et al.* , 2014) consideran que únicamente se transporta CO_2 dentro de la coraza, se asume estado estacionario, la transferencia de masa convectiva en los poros de la membrana llenos de gas se desprecia, estado isotérmico y que la viscosidad del absorbente y la difusividad del gas en el líquido son constantes.

$$D_{CO_2-coraza} \left[\frac{\partial^2 C_{CO_2-coraza}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{CO_2-coraza}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{CO_2-coraza}}{\partial z^2} \right] = V_z \frac{\partial C_{CO_2-coraza}}{\partial z} \quad (52)$$

$$D_{CO_2-membrana} \left[\frac{\partial^2 C_{CO_2-membrana}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{CO_2-membrana}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{CO_2-membrana}}{\partial z^2} \right] = 0 \quad (53)$$

$$D_{i-tubo} \left[\frac{\partial^2 C_{i-tubo}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{i-tubo}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{i-tubo}}{\partial z^2} \right] = V_z \frac{\partial C_{i-tubo}}{\partial z} - R_i \quad (54)$$

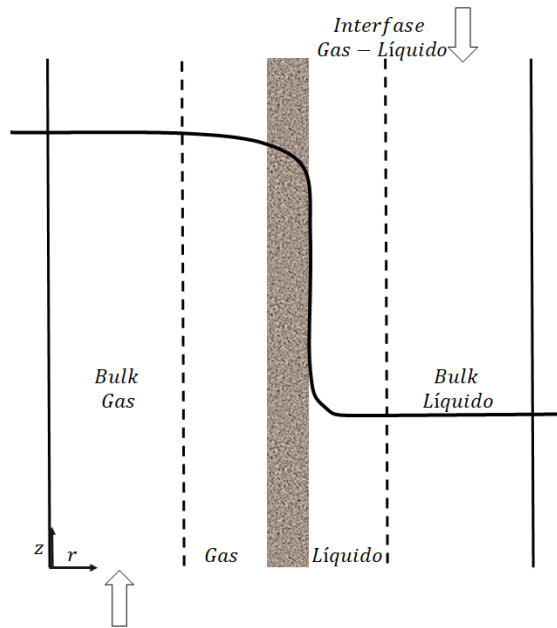


Figura 5: Proceso de absorción con membrana.

donde $D_{CO_2-coraza}$ es el coeficiente de difusión del gas en la coraza, V_z es el perfil de velocidad dependiente del radio, $D_{CO_2-membrana}$ es el coeficiente de difusión del gas en la membrana, únicamente considera el efecto de la difusión a través de los poros, D_{CO_i-tubo} es el coeficiente de difusión del gas o de la solución absorbente el fluido y R_i es la función asociada a la absorción.

La transferencia de masa se da a través de los poros de la membrana y no existe un mezclado entre las fases. El fluido que corre a través de la membrana se puede describir mediante la consideración de fluido laminar para el lado del tubo y superficie libre de Happel. El modelo de superficie de Happel considera que las fibras están distribuidas inclusive a través del espacio en la coraza, por lo cual se puede generalizar el resultado de una fibra única con respecto al módulo entero, con esto se considera que se presenta un equilibrio local en la interfaz fluido-fluido y la transferencia de masa a través de la membrana se produce únicamente por difusión (Pabby y Sastre, 2013).

La dirección de transferencia de masa de la especie depende de la fuerza impulsora por gradiente de concentración mantenida a través de la membrana para esa especie. La presencia de la fase estacionaria en el poro de la membrana crea una resistencia adicional a la transferencia de masa por difusión (Sengupta y Pittman, 2008).

La principal limitante para el uso de membranas, es que por si misma la membrana propicia otra

resistencia a la transferencia de masa, este hecho no se encuentra en las columnas de absorción convencionales, esta resistencia de la membrana se puede minimizar reduciendo el grosor de la membrana o aumentando su permeabilidad intrínseca al gas (Pabby y Sastre, 2013).

Considerando el sistema en estado transitorio se debe incluir el cambio con respecto al tiempo, resultando:

$$\frac{\partial C_{i-t}}{\partial t} = D_{i-t} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial C_{i-tubo}}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_{i-t}}{\partial z^2} \right] - V_{z-t} \frac{\partial C_{i-t}}{\partial z} - R_i \quad (55)$$

$$\frac{\partial C_{CO_2-m}}{\partial t} = D_{CO_2-m} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial^2 C_{CO_2-m}}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_{CO_2-m}}{\partial z^2} \right] \quad (56)$$

$$\frac{\partial C_{CO_2-c}}{\partial t} = D_{CO_2-c} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial^2 C_{CO_2-c}}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_{CO_2-c}}{\partial z^2} \right] + V_{z-c} \frac{\partial C_{CO_2-c}}{\partial z} \quad (57)$$

El sistema de ecuaciones describe un sistema, en el cual se presenta la difusión de un soluto (CO_2) que fluye de forma ascendente en una coraza, esto vinculado a efectos de difusión y convección en sobre un sistema descrito bidimensionalmente, posterior se considera el flujo del soluto en forma selectiva a través de una membrana y su interacción con un líquido absorbente donde se presenta una reacción.

Metodología

En este capítulo se abordan los modelos matemáticos que describen las interacciones de transporte-reacción. Se presentan los esquemas numéricos empleados para la solución de los modelos de orden entero y los basados en EDOF.

Sistemas difusión reacción.

Los modelos aplicados para una pastilla catalítica en coordenadas cilíndricas, considerando un sistema de reacción-transporte en estado transitorio, la Ec.(58) corresponde al modelo de difusión Fickiana donde D es el coeficiente de difusión y R_i la reacción que se produce dentro de la pastilla.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] - R_i \quad (58)$$

El modelo de la Ec. (59) corresponde a un modelo con la extensión de la ecuación constitutiva de Cattaneo, se puede apreciar la adición de una derivada de segundo orden respecto a la parte temporal y el efecto de la reacción en la parte temporal (k es la velocidad de reacción aparente, la ecuación 53 considera una reacción elemental), estos términos asociado al efecto del factor de relajación o tensor de relajación τ propicia un comportamiento de retardo a la dispersión de la especie dentro de la geometría.

$$\tau \left[\frac{\partial^2 C}{\partial t^2} + (1+k) \frac{\partial C}{\partial t} \right] = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] - kC \quad (59)$$

Por su parte las Ec. (60, 61) corresponden a modelos de Fick fraccional y Cattaneo fraccional respectivamente, en estos modelos el orden de la ecuación se vuelve fraccional, es decir, no toma valores dentro de los números enteros, con ello se pretende modelar sistemas en donde con los mo-

delos tradicionales no se corresponda al patrón de difusión, dicho de otra forma que la dispersión en los sistemas se ve afectada en diferente escala debido al paso transitorio del sistema.

$$\frac{\partial^\alpha C}{\partial t^\alpha} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] - R_i \quad (60)$$

$$\tau \left[\frac{\partial^\beta C}{\partial t^\beta} + (1+k) \frac{\partial C^\alpha}{\partial t^\alpha} \right] = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] - kC \quad (61)$$

Mediante la introducción de los siguientes parámetros adimensionales:

$$\bar{C} = \frac{C}{C_s}; \bar{t} = \frac{L^2}{tD}; \bar{z} = \frac{z}{L}; \bar{r} = \frac{r}{R}; \bar{\tau} = \frac{\tau L^2}{Dt}; \Phi = \sqrt{\frac{L^2 k}{D}}.$$

donde L denota la longitud de la pastilla, R el radio de la pastilla y C_s la concentración en la superficie, sustituyendo en las Ec. (58, 59, 60, 61) se obtiene:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} = \left[\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{z}^2} + \frac{1}{\bar{r}} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left(\frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{r}} \right) \right] - \Phi^2 \bar{C} \quad (62)$$

$$\tau \left[\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{t}^2} + (1 + \Phi^2) \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} \right] = \left[\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{z}^2} + \frac{1}{\bar{r}} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left(\frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{r}} \right) \right] - \Phi^2 \bar{C} \quad (63)$$

$$\frac{\partial^\alpha \bar{C}}{\partial \bar{t}^\alpha} = \left[\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{z}^2} + \frac{1}{\bar{r}} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left(\frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{r}} \right) \right] - \Phi^2 \bar{C} \quad (64)$$

$$\tau \left[\frac{\partial^\beta \bar{C}}{\partial \bar{t}^\beta} + (1 + \Phi^2) \frac{\partial \bar{C}^\alpha}{\partial \bar{t}^\alpha} \right] = \left[\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{z}^2} + \frac{1}{\bar{r}} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left(\frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{r}} \right) \right] - \Phi^2 \bar{C} \quad (65)$$

donde Φ^2 es el módulo de Thiele el cual relaciona los fenómenos asociados a un sistema donde difusión-reacción, el cual nos indica la predominancia de un mecanismo de transporte o de la reacción química presente en el sistema catalítico. Este fenómeno es modelado por las Ec.(62, 63, 64, 65) mediante diferentes esquemas de difusión.

Absorción de CO_2 usando membranas

La Figura 5 representa el esquema de absorción mediante membranas, en el se exhiben las condiciones de frontera empleadas para la resolución del sistema, sujeto a una condición inicial

$$C(t = 0, z = 0, r = 0) = C_i.$$

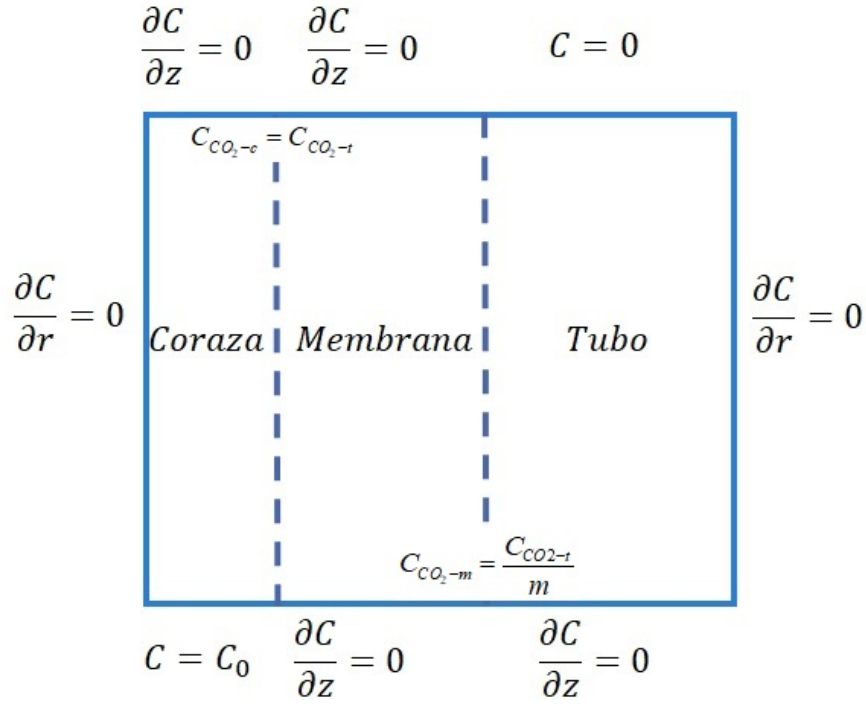


Figura 6: Fronteras del sistema de absorción.

Partiendo de un modelo de tres ecuaciones diferenciales parciales que describen el proceso de absorción multifásico mediado por membranas.

$$\frac{\partial C_{i-t}}{\partial t} = D_{i-t} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial C_{i-t}}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_{i-t}}{\partial z^2} \right] - V_{z-t} \frac{\partial C_{i-t}}{\partial z} - R_i \quad (66)$$

$$\frac{\partial C_{CO_2-m}}{\partial t} = D_{CO_2-m} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial^2 C_{CO_2-m}}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_{CO_2-m}}{\partial z^2} \right] \quad (67)$$

$$\frac{\partial C_{CO_2-c}}{\partial t} = D_{CO_2-c} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial^2 C_{CO_2-c}}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_{CO_2-c}}{\partial z^2} \right] + V_{z-c} \frac{\partial C_{CO_2-c}}{\partial z} \quad (68)$$

Modelo generalizado.

Considerando la generalización del modelo basado en ecuaciones diferenciales, se propone la modificación de los términos temporales a la Ec. (67) con lo cual se busca comprender los efectos de la heterogeneidad de la membrana, así como posibles fenómenos super difusivos o subdifusivos

(dependientes del orden fraccionario de la derivada parcial con respecto al tiempo), el modelo se define como:

$$\tau \left[\frac{\partial^{\alpha+1} C_{CO_2-m}}{\partial t^{\alpha+1}} + \frac{\partial^\alpha (R_i)}{\partial t^\alpha} \right] + \frac{\partial C_{CO_2-m}}{\partial t} = D_{CO_2-m} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial^2 C_{CO_2-m}}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_{CO_2-m}}{\partial z^2} \right] \quad (69)$$

donde τ es el factor de relajación, α es el orden de la ecuación el cual determina si se trata de un proceso subdifusivo o super difusivo, R_i es la reacción asociada al soluto y el sorbente. .

Esquema numérico.

A continuación se muestra el esquema numérico usado para la resolución de los modelos propuestos.

Esquema numérico. Modelo generalizado para pellet catalítico.

A continuación, se presenta el esquema numérico para el modelo de mayor complejidad representado por la Ec.(65), resultando los demás modelos como una simplificación de este. Partiendo de la Ec. (65), mediante esquemas de diferencias finitas centradas para la parte espacial y esquemas de diferencias finitas con uso de la definición de Grünwald–Letnikov para las derivadas temporales de primer y segundo grado, con lo cual se tiene:

$$\frac{\bar{\tau}}{\Delta \bar{t}^\beta} \sum_{l=0}^{k-1} g_l \left(\bar{C}_{i,j}^{k-l+1} - 2\bar{C}_{i,j}^{k-l} + \bar{C}_{i,j}^{k-l-1} \right) + \frac{(\bar{\tau} + \bar{\tau}\Phi^2)}{\Delta \bar{t}^\alpha} \sum_{l=0}^{k-1} g_l \left(\bar{C}_{i,j}^{k-l} - \bar{C}_{i,j}^{k-l-1} \right) \quad (70)$$

y para la parte espacial:

$$\frac{\bar{C}_{i+1,j}^{k+1} - 2\bar{C}_{i,j}^{k+1} + \bar{C}_{i-1,j}^{k+1}}{\Delta \bar{z}^2} + \frac{\bar{C}_{i,j+1}^{k+1} - 2\bar{C}_{i,j}^{k+1} + \bar{C}_{i,j-1}^{k+1}}{\Delta \bar{r}^2} + \frac{1}{\bar{r}_j} \left(\frac{\bar{C}_{i,j+1}^{k+1} - \bar{C}_{i,j-1}^{k+1}}{2\Delta \bar{r}} \right) - \Phi^2 \bar{C}_{i,j}^{k+1} \quad (71)$$

Agrupando términos de la discretización, tal que:

$$s_1 = \frac{\bar{\tau}\Phi^2 + 1}{\Delta \bar{t}^\alpha}; s_2 = \frac{\bar{\tau}}{\Delta \bar{t}^\beta}; s_3 = \frac{1}{\Delta \bar{z}^2}; s_4 = \frac{1}{\Delta \bar{r}^2}; s_5 = \Phi^2; s_6 = \frac{1}{2\bar{r}_j \Delta \bar{r}^2}.$$

Sustituyendo en la Ec. (70, 71) y agrupando términos se tiene:

$$\sum_{l=0}^{k-1} g_l \left(s_2 \bar{C}_{i,j}^{k-l+1} - (2s_2 - s_1) \bar{C}_{i,j}^{k-l} - (s_1 - s_2) \bar{C}_{i,j}^{k-l-1} \right) \quad (72)$$

$$(s_4 - s_6) \bar{C}_{i,j-1}^{k+1} + s_3 \bar{C}_{i-1,j}^{k+1} - (s_2 + s_4 + s_5) \bar{C}_{i,j}^{k+1} + s_3 \bar{C}_{i+1,j}^{k+1} + (s_4 + s_6) \bar{C}_{i,j+1}^{k+1} \quad (73)$$

redefiniendo:

$$\Psi = \sum_{l=0}^{k-1} g_l \left(s_2 \bar{C}_{i,j}^{k-l+1} - (2s_2 - s_1) \bar{C}_{i,j}^{k-l} - (s_1 - s_2) \bar{C}_{i,j}^{k-l-1} \right)$$

sustituyendo en las Ec. (72, 73) en la Ec. (65) se tiene:

$$\Psi = (s_4 - s_6) \bar{C}_{i,j-1}^{k+1} + s_3 \bar{C}_{i-1,j}^{k+1} - (s_2 + s_4 + s_5) \bar{C}_{i,j}^{k+1} + s_3 \bar{C}_{i+1,j}^{k+1} + (s_4 + s_6) \bar{C}_{i,j+1}^{k+1} \quad (74)$$

La Ec. (74) corresponde a la forma discretizada en diferencias finitas para el modelo de Cattaneo Fraccional en un pellet catalítico, en su forma matricial se obtiene el esquema completo para su resolución. La concentración local esta dada por el tiempo t , su distribución espacial, siendo $C(t, z, r)$, nótese que el lado derecho de la Ec. (71) se mantiene constante para los diferentes casos de estudio derivados de la difusión en el sistema, es decir, la parte espacial es conservativa para los modelos de Fick, Cattaneo, Fick fraccional y Cattaneo fraccional.

Esquema numérico. Modelo de reacción-difusión Fickiano en membrana.

Partiendo de las Ec.(68,67, 66) se plantea el esquema de resolución mediante el método de diferencias finitas para la parte espacial, mientras que para la parte temporal la discretización se genera mediante el esquema de Euler implícito, con lo cual se consiguieron perfiles de concentración en un estado dinámico, las simulaciones se realizaron con parámetros obtenidos de bibliografía (Zhang *et al.* , 2014)

Mediante el uso de las siguientes definiciones:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \approx \frac{C_{i,j}^{k+1} - C_{i,j}^k}{\Delta t} \quad (75)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \approx \frac{C_{i+1,j}^k - 2C_{i,j}^k + C_{i-1,j}^k}{\Delta z^2} \quad (76)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \approx \frac{C_{i,j+1}^k - 2C_{i,j}^k + C_{i,j-1}^k}{\Delta r} \quad (77)$$

$$\frac{1}{r} \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \approx \frac{1}{r_j} \left(\frac{C_{i,j+1}^k - C_{i,j-1}^k}{2\Delta r^2} \right) \quad (78)$$

definiendo las constantes de discretización para la coraza:

$$a_1 = \frac{1}{\Delta t}, a_2 = \frac{D_c}{\Delta z^2}, a_3 = \frac{D_c}{\Delta r^2}, a_4 = \frac{D_c}{r_j 2\Delta r}, a_5 = \frac{v_z}{2\Delta z}, a_6 = (2a_2 + 2a_3)$$

sustituyendo Ec. (75, 76, 77, 78), en la Ec. (68), se tiene:

$$-a_1 C_{i,j}^k = (a_3 - a_4) C_{i,j-1}^{k+1} + (a_2 + a_5) C_{i-1,j}^{k+1} - a_6 C_{i,j}^{k+1} + (a_2 - a_5) C_{i+1,j} + (a_4 + a_3) C_{i,j+1}^{k+1} \quad (79)$$

definiendo las constantes de discretización para la membrana:

$$b_1 = \frac{1}{\Delta t}, b_2 = \frac{D_m}{\Delta z^2}, b_3 = \frac{D_m}{\Delta r^2}, b_4 = \frac{D_m}{r_j 2\Delta r}$$

sustituyendo Ec. (75, 76, 77, 78), en la Ec. (67), se tiene:

$$-b_1 C_{i,j}^k = (b_3 - b_4) C_{i,j-1}^{k+1} + (b_2) C_{i-1,j}^{k+1} - (2b_2 + 2b_3) C_{i,j}^{k+1} + (b_2) C_{i+1,j} + (b_4 + b_3) C_{i,j+1}^{k+1} \quad (80)$$

definiendo las constantes de discretización para el tubo:

$$c_1 = \frac{1}{\Delta t}, c_2 = \frac{D_t}{\Delta z^2}, c_3 = \frac{D_t}{\Delta r^2}, c_4 = \frac{D_t}{r_j 2\Delta r}, c_5 = \frac{v_z}{2\Delta z}, c_6 = (2c_2 + 2c_3 + c_6)$$

sustituyendo Ec. (75, 76, 77, 78), en la Ec. (66), se tiene:

$$-c_1 C_{i,j}^k = (c_3 - c_4) C_{i,j-1}^{k+1} + (c_2 + c_5) C_{i-1,j}^{k+1} - c_6 C_{i,j}^{k+1} + (c_2 - c_5) C_{i+1,j} + (c_4 + c_3) C_{i,j+1}^{k+1} \quad (81)$$

El modelo representado por las Ec. (79, 80, 81) es característico de los nodos internos del sistema, en el no se consideran las condiciones de frontera, con ellas se genera un arreglo en sistema de matriz pentadiagonal, para cada paso temporal. Las condiciones empleadas para el sistema se presentan en la figura 5.

Incluyendo la discretización de las fronteras del sistema y resolviendo el sistema de ecuaciones resultantes se obtienen perfiles de concentración en tres dimensiones, dos de ellas espaciales y una temporal.

Análisis de sensibilidad paramétrica

El comportamiento de un sistema químico es afectado por una cantidad elevada de parámetros (Varma, 2005). El análisis de sensibilidad paramétrica consiste en analizar la certidumbre de los resultados obtenidos de un sistema descrito, mediante un modelo matemático; siendo determinante el acotamiento de los parámetros que presentan resultados relevantes a la física del sistema. Alteraciones en parámetros clave perturba los resultados obtenidos mediante estimaciones matemáticas (Varma, 2005; Andrea Saltelli, 2004).

Resulta relevante destacar dos elementos, la sensibilidad del sistema no es la misma ante cambios en diversos parámetros; es decir, cada parámetro dentro de un modelo esta precedido por un peso diferente. Por otra parte la sensibilidad de la respuesta de un sistema frente a cambios de igual magnitud en un mismo parámetro depende del nivel que tenía el parámetro antes de sufrir un cambio (Varma, 2005).

Una metodología comúnmente empleada es la de un factor a la vez (OFAT). El método OFAT estudia el comportamiento de las salidas del sistema con cambio generados a las entradas del modelo. El método consiste en la manipulación de una variable designada dentro de sus valores límites, mientras que los demás parámetros se mantiene fijos en un valor (Tian, 2013). El análisis de sensibilidad local se puede concebir como el calculo directo o indirecto, derivados del sistema como:

$$S(y, \varphi) = \frac{\partial y}{\partial \varphi} \quad (82)$$

donde y es la salida de interés y φ es el parámetro de entrada (Rabitz, 1989; Turanyi, 1990; Varma, 2005). donde para una cantidad de entradas j se tiene:

$$S_j(y, \varphi_j) = \frac{\partial y(t, \varphi_j)}{\partial \varphi_j} \quad (83)$$

donde las entradas pueden ser representadas como $\varphi_j + \Delta\varphi_j$, considerando el cambio respecto al tiempo y a los parámetros de entrada se obtiene:

$$S(t, y, \varphi_j) = \frac{\partial y(t, \varphi_j)}{\partial \varphi_j} = \lim_{\varphi_j \rightarrow 0} \frac{y(t, \varphi_j + \Delta\varphi_j) - y(t, \varphi_j)}{\Delta\varphi_j} \quad (84)$$

La Ec. (84) es conocida como la ecuación de sensibilidad local de primer orden (Varma, 2005). Los métodos de análisis OFAT ayudan a analizar la dependencia de los parámetros y sus soluciones, sin embargo solo resulta útil para evaluar sistemas con una cantidad reducida de parámetros inciertos. Los métodos de análisis de sensibilidad local pueden generar resultados engañosos para sistemas no lineales (Andrea Saltelli, 2004).

El análisis local resulta una herramienta valiosa para problemas que pueden definirse libremente, es decir, la determinación de algunos parámetros físicos integrados en un modelo complejo. Existen métodos de sensibilidad globales, en estos métodos se evalúan las variaciones de salida debidas a una variable de entrada, al generar variaciones simultaneas sobre los parámetros completos del sistema en los rangos donde pueden cobrar valores. Los métodos globales evalúan las interacciones de las variables y proporcionan medidas de sensibilidad robustas (Tian, 2013). El enfoque de análisis de sensibilidad global utilizan un conjunto representativo de muestras para explorar el espacio de diseño, que proporciona medidas de sensibilidad robustas en presencia de no linealidad e interacciones entre los parámetros en comparación con los métodos de análisis de sensibilidad locales (Andrea Saltelli, 2004).

Para los modelos en cuestión la variable de interés es la concentración del CO_2 en el sistema, los parámetros a considerar son los elementos ajenos a los presentes a una difusión Fickiana. Siendo estos para el modelo de Cattaneo el factor de retardo τ , para el modelo generalizado de Fick el índice de la derivada fraccional, y para el modelo generalizado de Cattaneo el efecto del factor de retardo τ y el orden de la derivada fraccional.

Resultados y discusión

Pastilla catalítica.

Se analiza el proceso de reacción-difusión considerando dos coordenadas espaciales, en una pastilla catalítica en condiciones isotermas, con reacción elemental, en procesos dinámicos.

Modelo tradicional.

En la Figura 7 se exhiben el perfil de concentración bidimensional para un pellet catalítico donde se ejercen variaciones en el modulo de Thiele de $\Phi^2 = 0, 5, 50$. Resulta apreciable el efecto del modulo de Thiele sobre el pellet catalítico, donde al irse incrementado la reacción se lleva acabo en la parte superficial del pellet. Acorde al valor del módulo de Thiele, pueden ejecutarse conclusiones sobre la utilización de la superficie del catalizador, cuanto más bajo es el valor del módulo de Thiele, mayor es el grado de utilización de la superficie del catalizador y viceversa (Murzin y Salmi, 2016; Alopaeus, 2019).

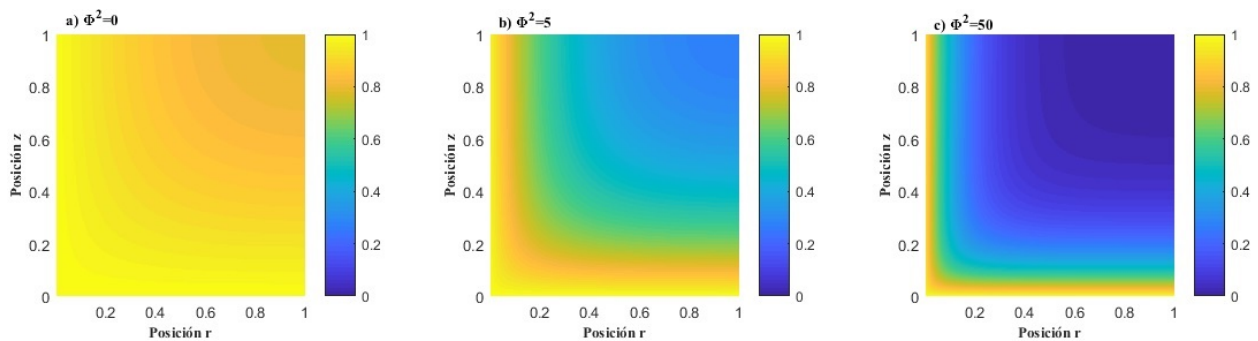


Figura 7: Distribución de concentración espacial, modelo Fickiano.

En el caso límite cuando Thiele es igual a cero (Figura 7 a)), únicamente se presentan el meca-

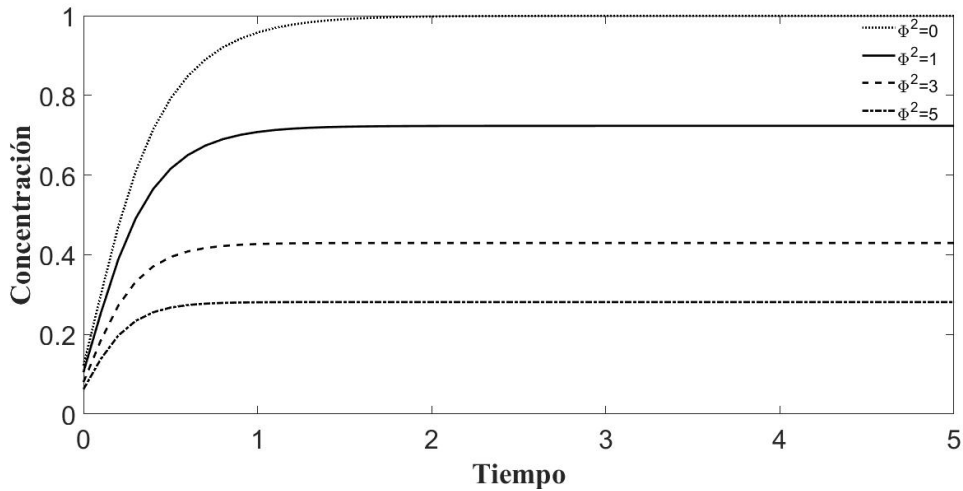


Figura 8: Perfiles de concentración difusión de Fick, $\Phi = 0, 1, 3, 5$

nismo de difusión a través de la pastilla catalítica. Conforme el modulo de Thiele presenta un incremento se vislumbra el efecto de la reacción, propiciando un decaimiento de la concentración del reactivo, siendo en general este el comportamiento observado de un proceso de reacción-difusión al ser analizado en función al modulo de Thile.

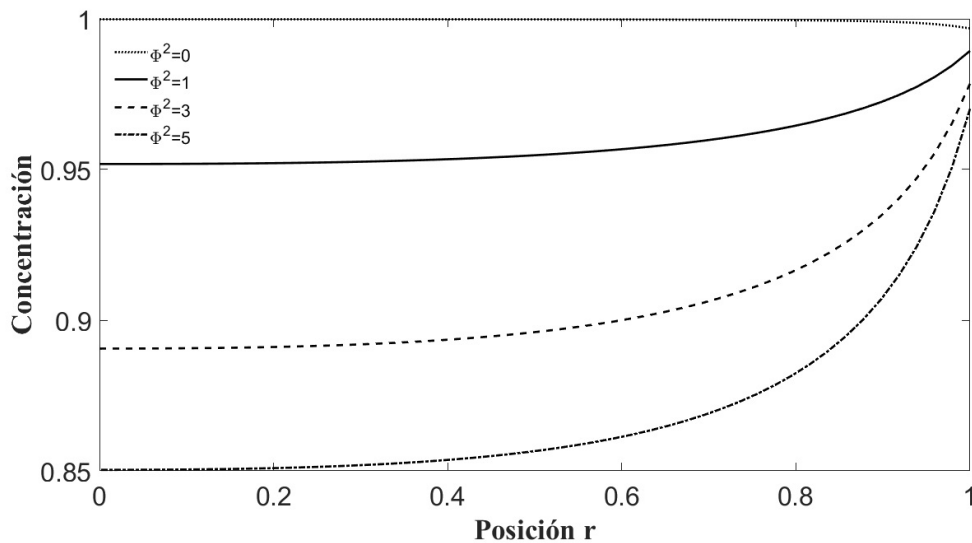


Figura 9: Perfiles de concentración espacial difusión de Fick, $\Phi^2 = 0, 1, 3, 5$.

La distribución en la dirección radial para el caso límite $\Phi^2 = 0$, se presentan una dispersión del reactivo homogénea a través del catalizador esto al alcanzarse el estado estacionario, asociado a la ausencia de reacción en el sistema. Por otra parte se aprecia que al presentarse incrementos en el modulo de Thiele el efecto de la reacción causa decaimiento en la concentración conforme el

reactivo se dispersa al centro del pellet, es notable el hecho de que a mayor valor de la relación reacción difusión presentada por el modulo de Thiele la reacción se incrementa en la superficie del pellet(Alopaeus, 2019).

Modelo de Cattaneo.

En la Figura 10 se exhiben los perfiles de distribución espacial para el modelo de difusión reacción de Cattaneo en el estado estacionario, en donde a valores pequeños del modulo de Thiele no se aprecia un cambio significativo sobre la distribución espacial con respecto al modelo de dispersión Fickiana; sin embargo cuando existe un fenómeno de retardo mayor es apreciable un hecho semejante al propiciado por incrementos en el modulo de Thiele, donde se lleva a cabo la reacción en la superficie del pellet catalítico, esto debido a la retención del CO_2 en la superficie del pellet propiciando así su reacción externa.

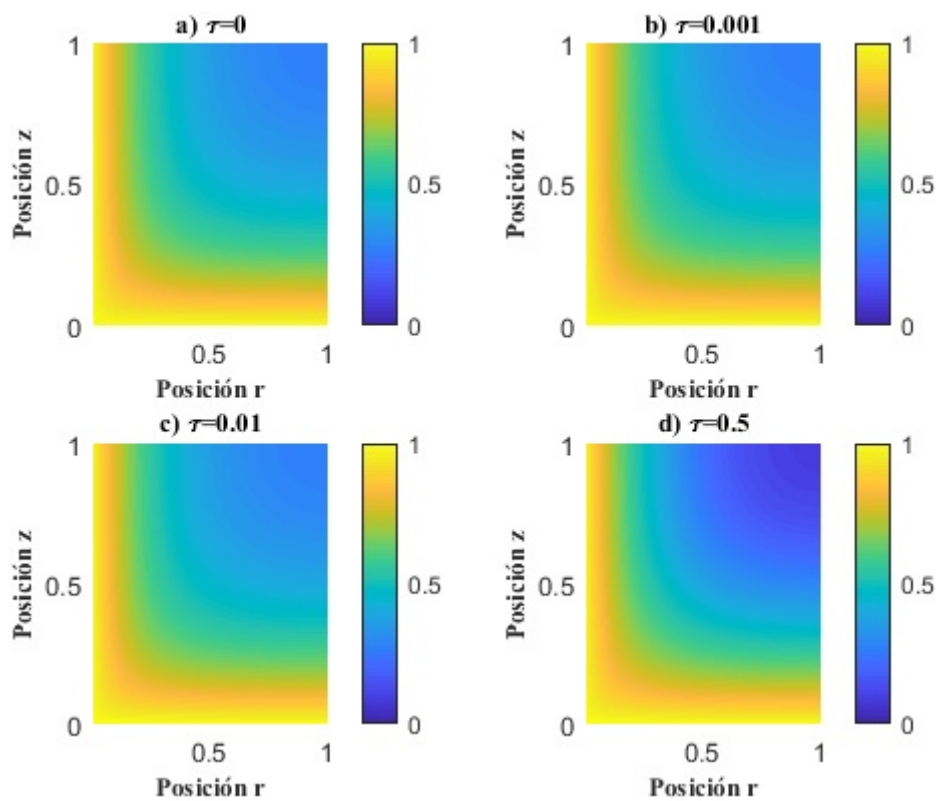


Figura 10: Sensibilidad del modelo ante variaciones en el factor de relajación τ

Los principales efectos del factor de relajación τ se presentan en periodos temporales pequeños,

en donde, la dispersión espacial se ve retardada, lo cual es referible al periodo que las partículas comienzan a verse afectadas por el gradiente de concentración y por ende su dispersión hacia el interior del pellet, esto es apreciable en la Figura 12.

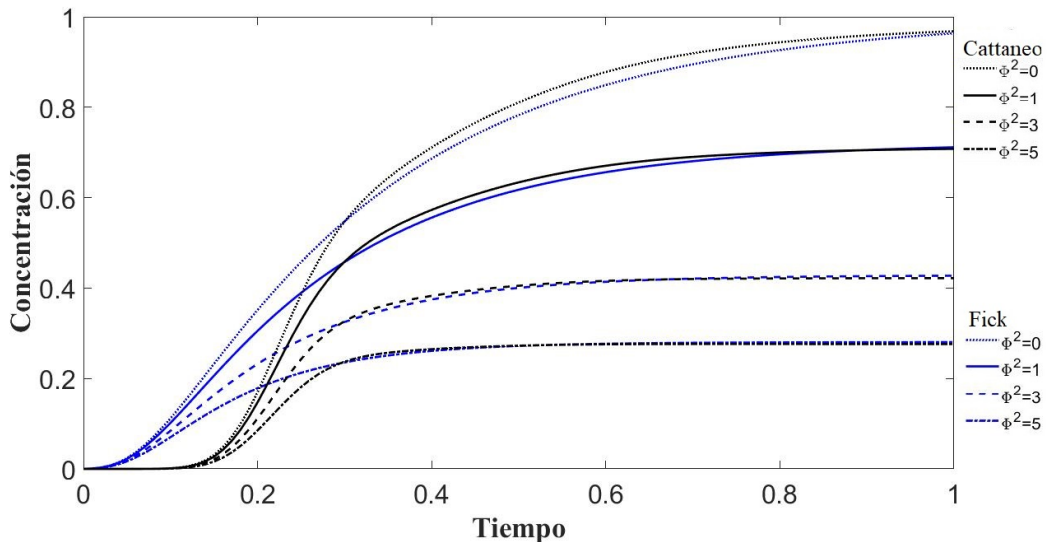


Figura 11: Perfiles de concentración espacial Fick y Cattaneo, $\tau = 0,05$, $t = 1$.

Debido al cambio de ecuación de tipo parabólica a una ecuación hiperbólica, efecto del parámetro τ . Físicamente el estado estacionario alcanzado mediante un modelo que considera difusión Fickiana y difusión de Cattaneo presentan un valor semejante, sin embargo, el modelo de difusión-reacción bidimensional de Cattaneo alcanza este estado estacionario en un período de tiempo mayor, con ello el sistema presenta una fase transitoria más amplia. Los efectos del factor de retardo se refieren a la limitación de la propagación de las partículas. La cual no se considera como propagación infinita, por ende, la velocidad de propagación es finita y se encuentra dada por $D/\tau^{\frac{1}{2}}$ (Compte y Metzler, 1997). Se aprecia el aumento de los periodos de transición para la aproximación realizada por el modelo de Cattaneo, en la Figura 11 se observan los efectos del factor de relajación, en donde la dispersión temporal de las partículas presentan un mayor tiempo en movilizarse por ende un periodo transitorio más elevado, tomando un mayor sentido físico al no presentarse dispersión elevada a periodos temporales cortos.

La distribución radial del soluto se ve afectada de forma tal que la concentración aproximada para periodos temporales cortos representada por el modelo de Cattaneo, es menor que la predicha

por el modelo tradicional, evidenciando los efectos de retardo en la dispersión de las partículas la comparación de los perfiles de concentración radial pueden verse en la Figura 12.

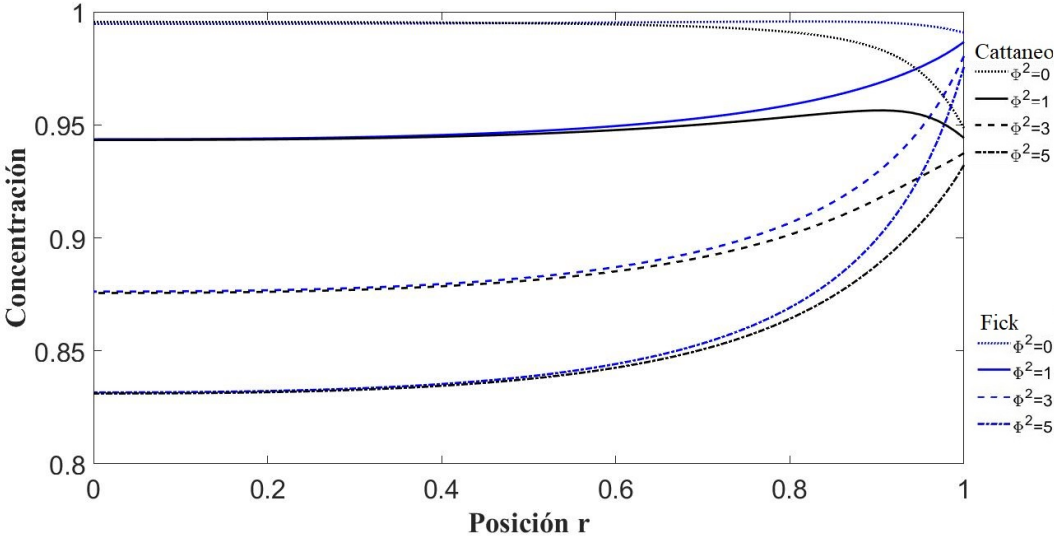


Figura 12: Perfiles de concetración espacial Fick y Cattaneo, $\tau = 0,05, t = 1$.

Modelo de Fick generalizado.

La generalización del modelo de Fick permite la representación de fenómenos donde la distribución de una especie no sigue la ley de Fick, con ello la dispersión aproximada del un modelo de tipo Fickiano predice comportamientos irreales. Pueden presentarse fenómenos del tipo subdifusivos o super difusivos. Los procesos que tienen lugar en geometrías heterogéneas suelen ser del tipo subdifusivo, es decir para valores del orden de la EDPF entre $0 < \alpha < 1$. En la Figura 13 se presentan los perfiles de concentración obtenidos para diversos módulos de Thiele mediante el modelo de la Ec. (64) para un valor de $\alpha = 0,9$, a medida que el valor de $\alpha \rightarrow 0$ el fenómeno presenta un mayor efecto subdifusivo.

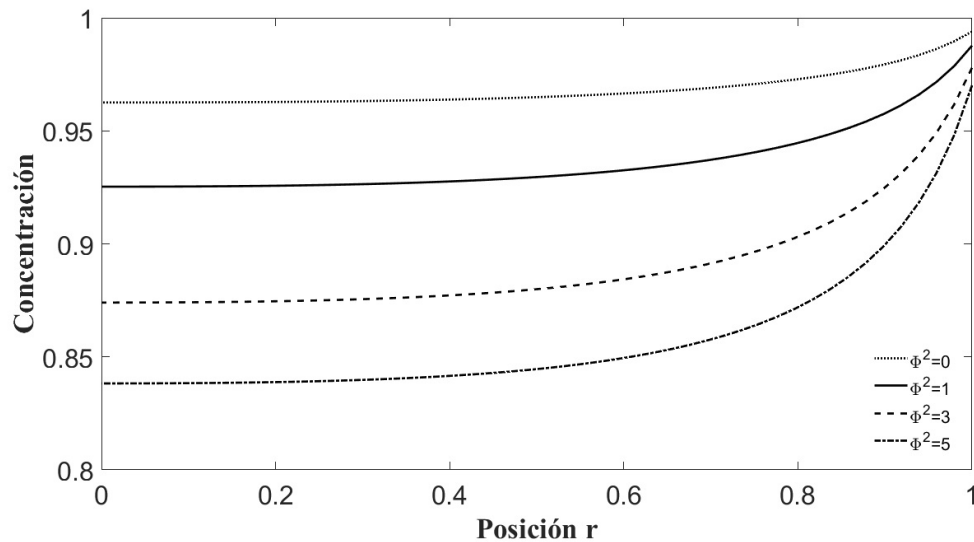


Figura 13: Perfiles de concentración espacial Fick generalizado

En la Figura 15, se exhiben los perfiles de concentración para un proceso subdifusivo, donde para valores del modulo de Thiele pequeños el proceso de difusión es el dominante, bajo este modelo de dispersión el sistema tarda en alcanzar el estado estacionario ya que el proceso de difusión se lleva a cabo de manera más lenta que un proceso convencional, para un valor de $\Phi^2 = 5$ el sistema alcanzo un estado estacionario diferente al que se alcanza con modelos de EDP de orden entero, esto hace referencia a que se tiene un flux de masa menor, lo cual propicia que el reactivo permanezca mayor periodo en en la pastilla catalítica y con ello el sistema presente mayor reacción, reduciendo la concentración del reactivo.

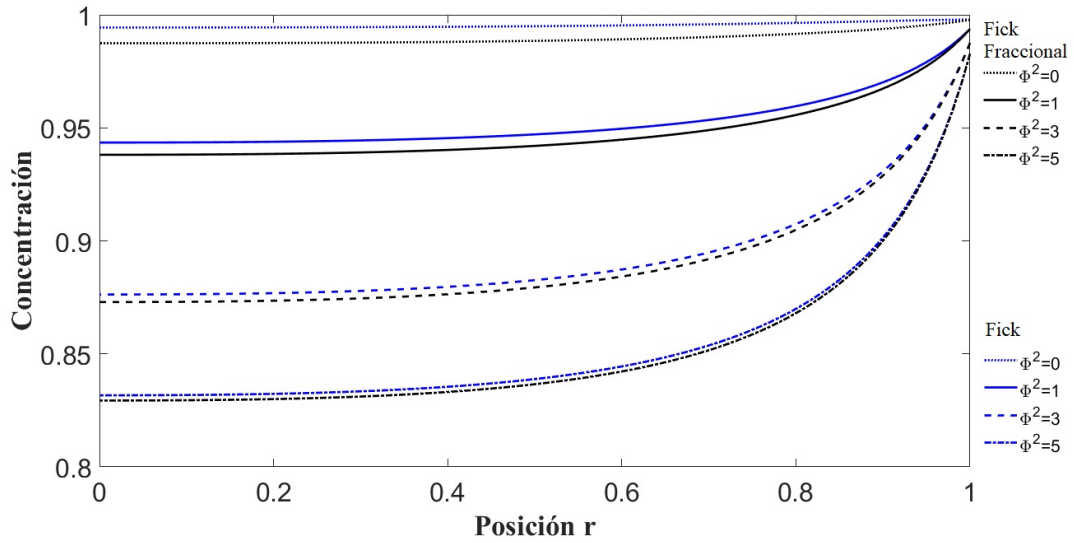


Figura 14: Perfiles de concentración espacial Fick Generalizado

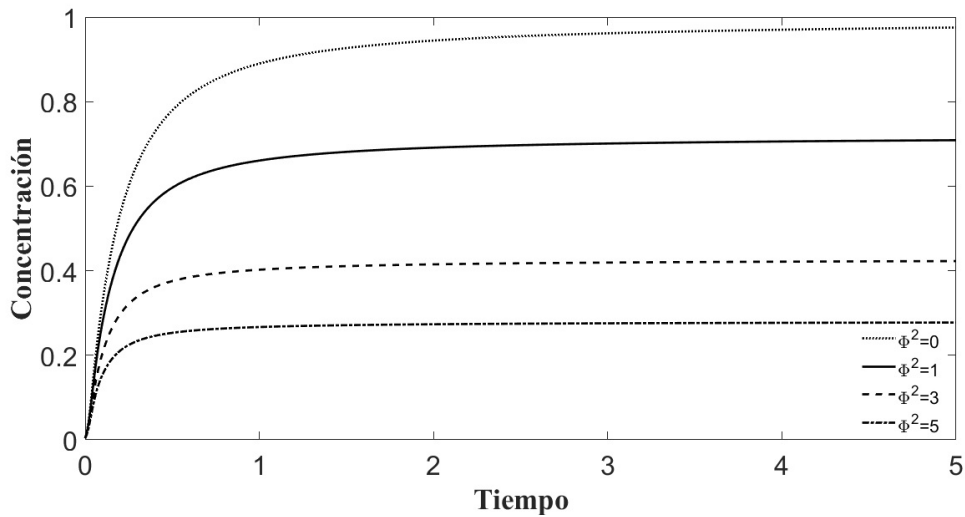


Figura 15: Perfiles de concentración temporal Fick Generalizado

En la Figura 16 se aprecia el cambio en el comportamiento del modelo de Fick generalizado con respecto al modelo tradicional, en periodos cortos de tiempo el modelo de Fick generalizado presenta una dispersión mayor a la que se presenta para un modelo de Fick tradicional, sin embargo, conforme para el tiempo la dispersión del modelo generalizado se ve reducida.

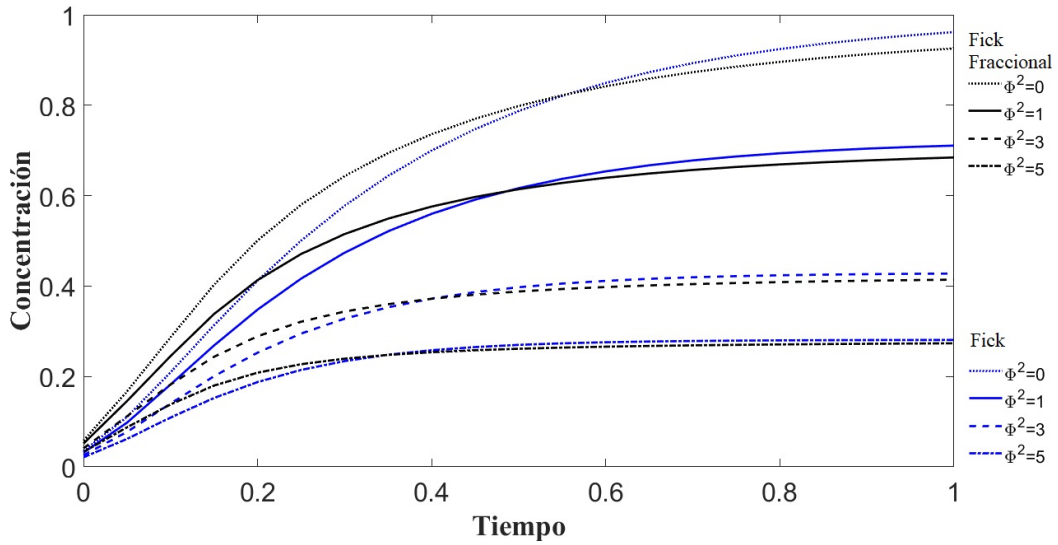


Figura 16: Perfil de concentración temporal

Modelo de Cattaneo generalizado.

El modelo generalizado de Cattaneo aproxima fenómenos del tipo subdifusivo y super difusivo, a la vez que presenta efectos de retardo. El principal efecto del orden de la ecuación es la modificación del estado estacionario alcanzado, en la Figura 17 se aprecian diversos perfiles de concentración para la ecuación de Fick fraccional de difusión-reacción, todos ellos donde el proceso difusivo es el que domina el transporte ($\Phi^2 = 0$).

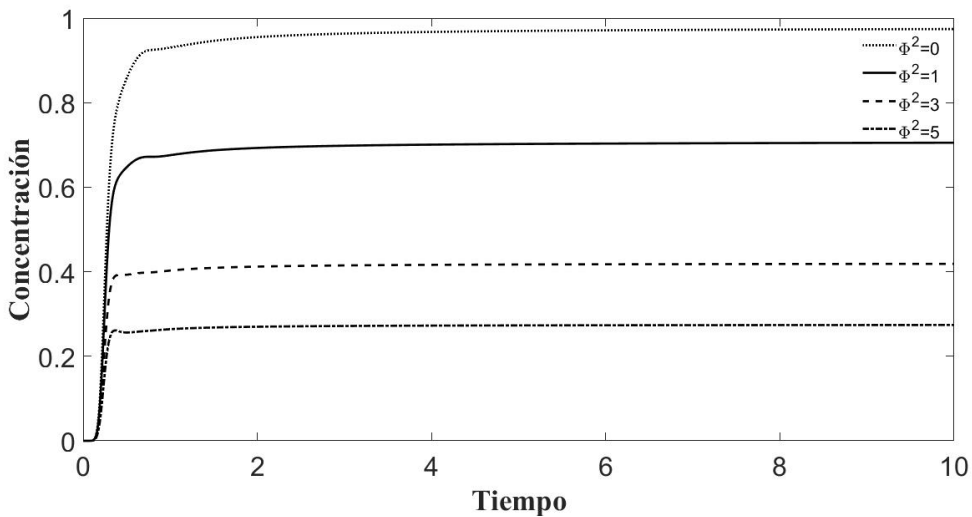


Figura 17: Perfiles de concentración espacial Cattaneo generalizado, $\tau = 0,1$, $\alpha = 0,1$

La modificación de los estados estacionarios alcanzados se muestra como un enfoque pertinente en procesos donde el medio causa variaciones de difusividad en diferentes posiciones espaciales, a su vez se asocia el término derivado del tiempo dependiente del espacio el cual representa la tasa de memoria según la ubicación espacial (Sun *et al.* , 2009). Al igual el efecto del orden fraccional de la ecuación se ve en el comportamiento dinámico del sistema, conforme se presenta una variación del orden fraccional el estado estacionario se modifica a reduciendo su concentración.

Este tipo de modelos puede proporcionar un mejor entendimiento a fenómenos en partículas catalíticas en donde se han estudiado los efectos de las geometrías del poro, en partículas catalíticas en donde se presentan geometrías complejas altamente heterogéneas han observado que se obtienen mejores valores de conversión en comparación a poros con un arreglo geométrico homogéneo (Huang *et al.* , 2015).

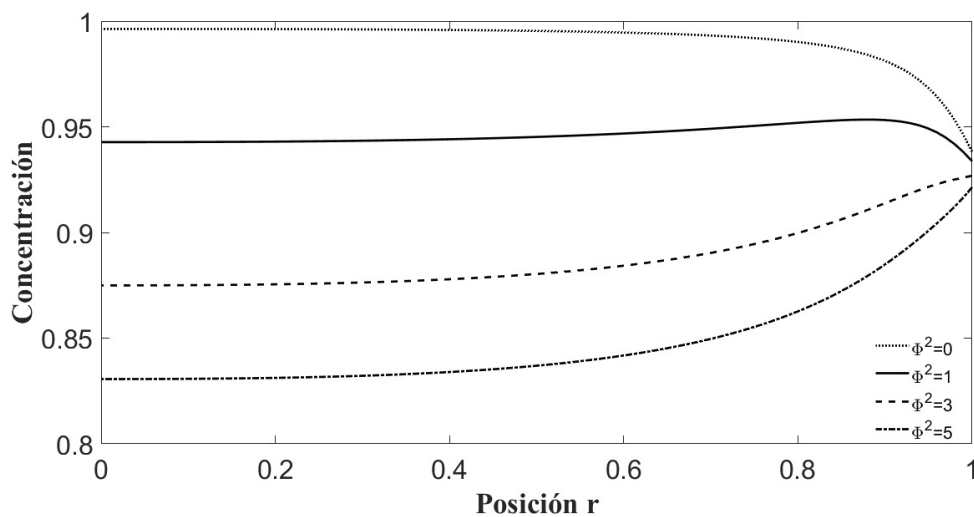


Figura 18: Perfiles de concentración espacial Cattaneo generalizado, $\tau = 0,1, \alpha = 0,1$

Análisis de sensibilidad paramétrica.

Efecto del orden de la derivada modelo de Fick generalizado.

En la Figura 19 se aprecia el efecto del orden de la derivada fraccional sobre la distribución espacial bidimensional.

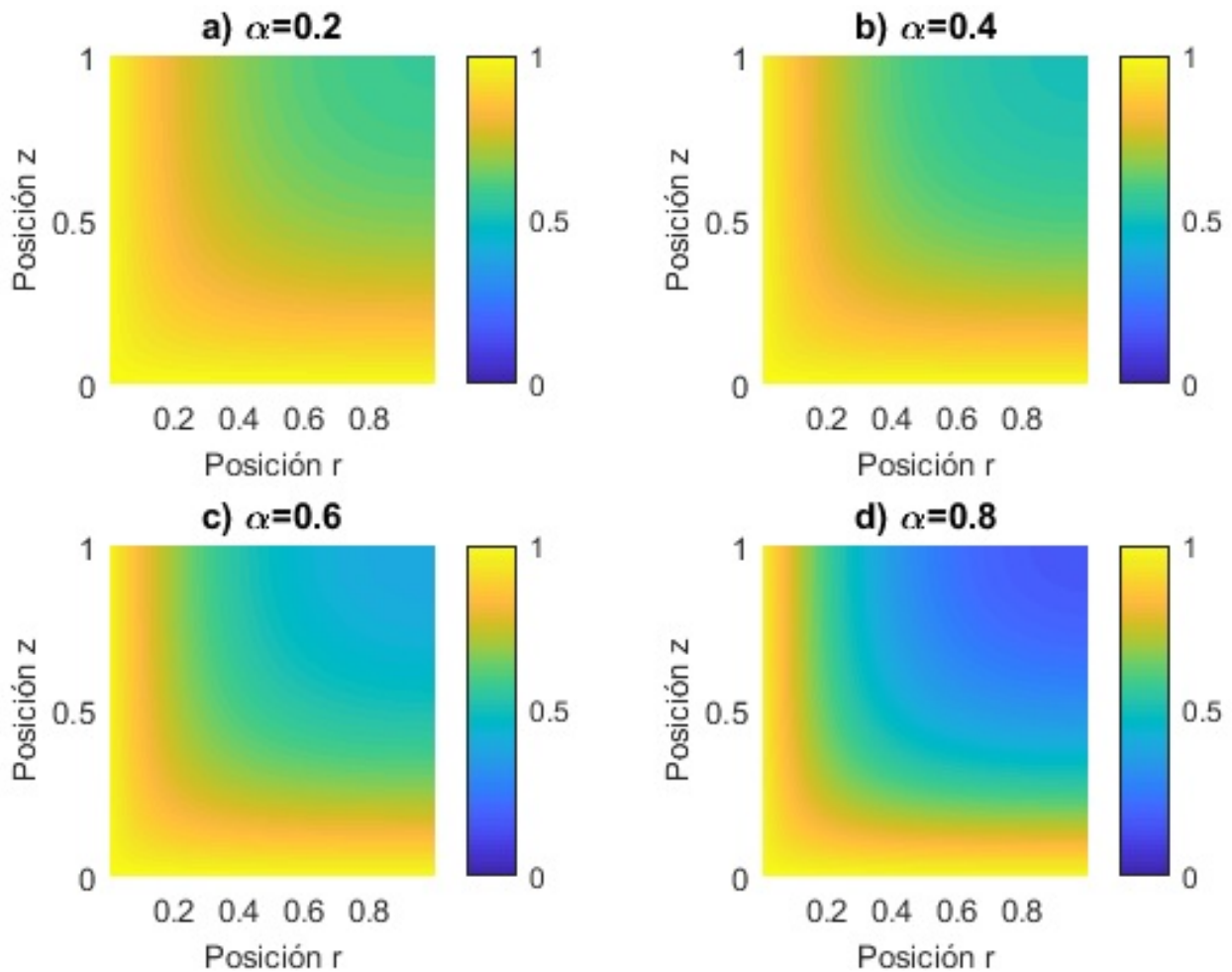


Figura 19: Variación en la distribución espacial modelo de Fick fraccional.

En la Figura 20 se exhiben los perfiles de concentración temporales para el modelo de la Ec. (64) esto para un proceso netamente difusivo, las simulaciones ejecutadas se realizaron en valores intermedios del rango de valores reportados de α (E. Bouchaud, 1990; Strizhak, 2004; Zhao *et al.*, 2018).

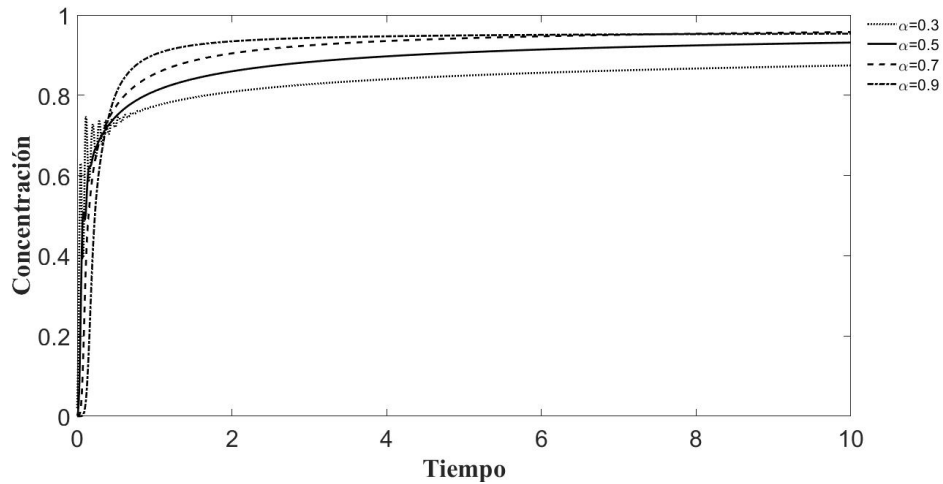


Figura 20: Perfiles de concentración modelo de Fick fraccional sin efecto de reacción, $\Phi^2 = 0$, $\alpha = 0,3,0,5,0,7,0,9$.

En la Figura 21 es apreciable el efecto temporal del orden de la derivada, tanto en los tiempo en que conlleva a la especie comenzar a difundirse dentro de la geometría a la par que se aprecia un incremento en los tiempos transitorios del proceso. Cuando el valor de α resulta cercano al modelo entero el perfil de concentración alcanza valores elevados en tiempos cortos de tiempo, conforme el valor de α se reduce es decir el proceso toma un carácter subdifusivo el proceso de difusión se ve afectado, logrando concentraciones más bajas, sin embargo el proceso inicial de difusión es más elevado con la generación de efectos oscilatorios debido al orden de la derivada temporal.

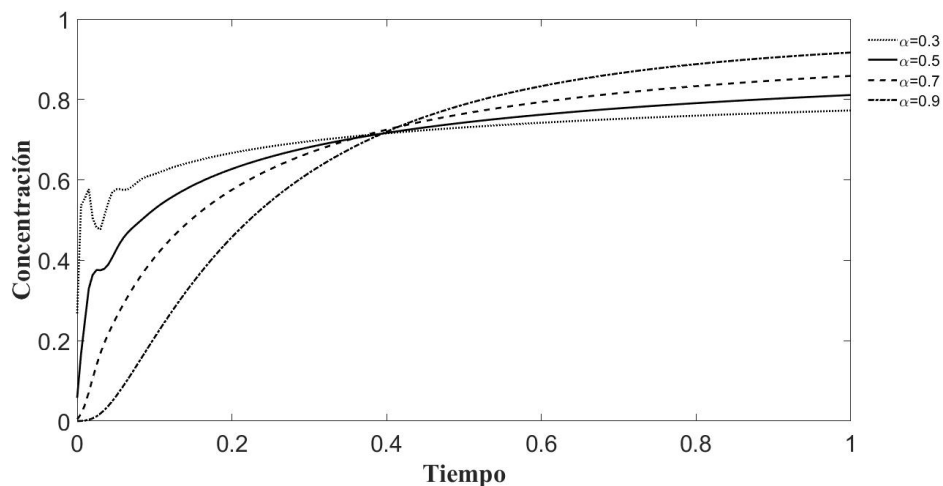


Figura 21: Perfiles de concentración modelo de Fick fraccional sin efecto de reacción, $\alpha = 0,3,0,5,0,7,0,9$.

Efecto del orden de la derivada modelo de Cattaneo generalizado.

Para el modelo generalizado de Cattaneo se ejecutaron simulaciones resolviendo la Ec. (65) modificando el orden de la ecuación. En la Figura 22 se exhiben perfiles de concentración sujetos a variaciones en el orden de la ecuación dentro de los valores que puede tomar un sistema que presenta un régimen subdifusivo (E. Bouchaud, 1990; Sun *et al.*, 2009; Zhao *et al.*, 2018). Es apreciable que conforme el modelo toma un carácter más subdifusivo; lo cual físicamente se traduce a una geometría más irregular (E. Bouchaud, 1990; Chang *et al.*, 2018) la reacción se lleva dentro del pellet completo, y conforme el carácter se vuelve más cercano a un modelo de orden entero la reacción se lleva a cabo mayoritariamente en la superficie.

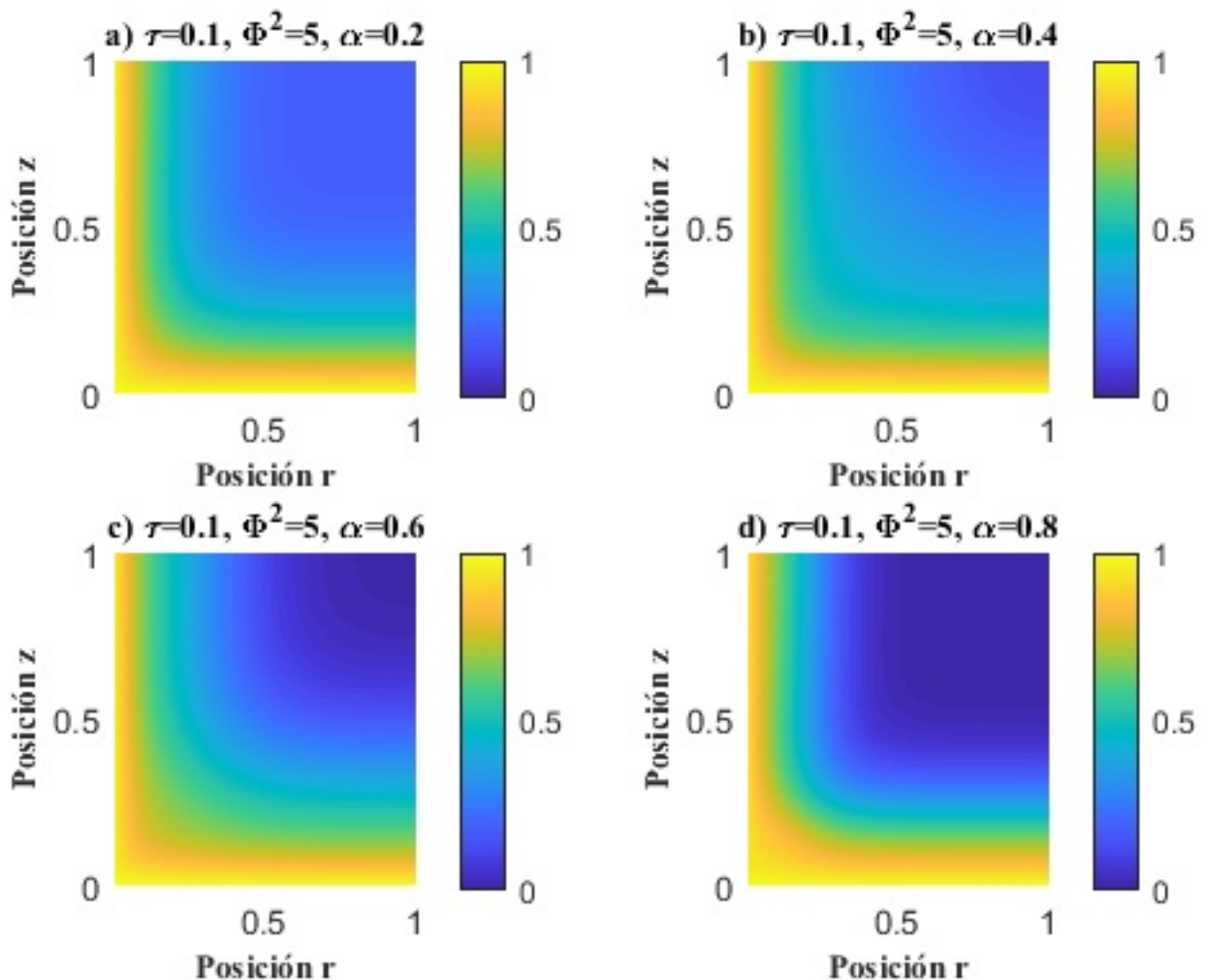


Figura 22: Perfil de concentración Cattaneo fraccional, sensibilidad al orden de reacción.

En la Figura 23 se aprecian los perfiles de concentración para un sistema difusión-reacción los

efectos en la dispersión de la especie con respecto al orden de la ecuación es una reducción de la concentración alcanzada dentro del pellet.

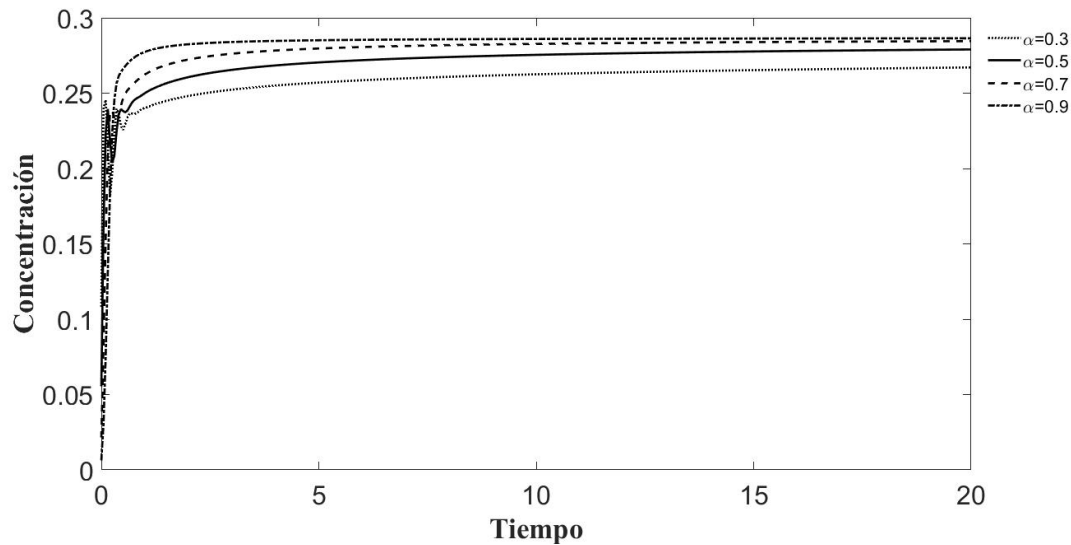


Figura 23: Perfiles de concentración temporal en pellet catalítico, modelo a Cattaneo fraccional, variaciones en el orden de la derivada temporal, $\alpha = 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$, $\tau = 0,05$, $\Phi^2 = 5$. se muestra a lapsos cortos el desarrollo del perfil de concentración modificando el orden de la ecuación diferencial.

En la Figura 24 se exhiben los perfiles de concentración temporal obtenidos mediante la simulación numérica de la ecuación 65, para el perfil donde el valor de $\alpha = 0,3$ se aprecia el comportamiento del fenómeno subdifusivo, al evidenciarse periodos donde la concentración del compuesto que difunde, presenta decrementos en su velocidad de difusión. Esto a la par que el efecto de retardado característico de la ecuación de transporte de Cattaneo en el tiempo; sin embargo las simulaciones evidencian que al existir un mayor comportamiento subdifusivo; es decir el efecto de retardo propuesto por el modelo de difusión de Cattaneo en la propagación inicial del compuesto se ve reducido, así mismo el perfil de concentración presenta un carácter oscilatorio cuando $\alpha \rightarrow 0$; este tipo de comportamiento es semejante a los resultados obtenidos mediante enfoque de modelos de construcción estocástica, los cuales son implementados para representar procesos de difusión en geometrías irregulares.

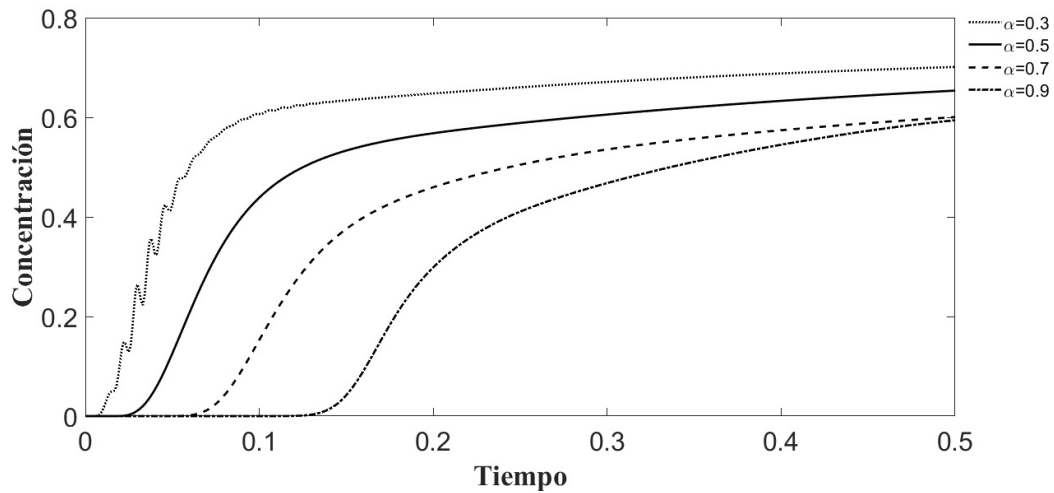


Figura 24: Perfil de concentración temporal, modelo de Cattaneo, $\tau = 0,05$, $\alpha = 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$, $\Phi^2 = 5$.

Absorción en membranas.

Modelo tradicional.

Los parámetros empleados para las simulaciones son los reportados por Boucif *et al*, (2010), en el cual se ejecutó el análisis mediante un modelo tradicional bidimensional en estado estacionario, el modelo simulado es un modelo bidimensional dinámico.

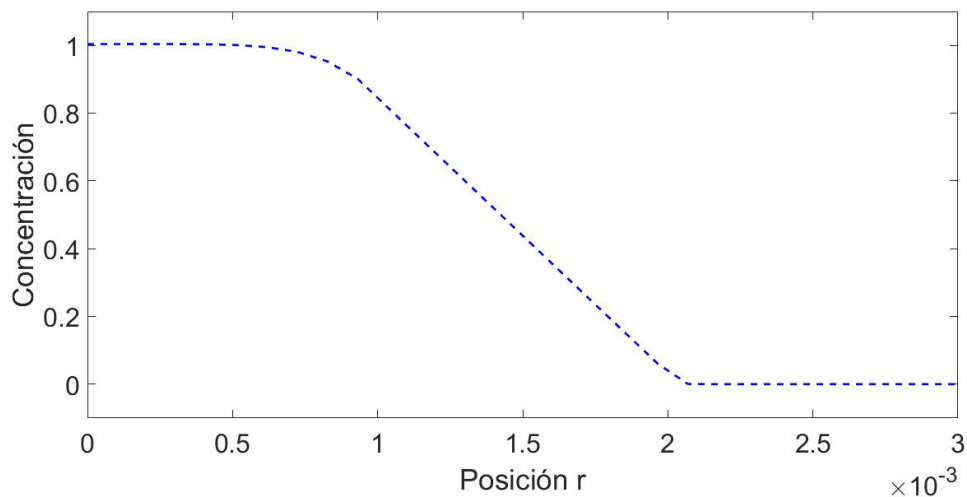


Figura 25: Perfil de concentración absorción en membrana, modelo de Fick.

En la Figura 25 se presenta el perfil de concentración de CO_2 en un sistema de absorción mediante

membranas los resultados obtenidos para el tipo de perfil de absorción coinciden con los reportados en la literatura (Boucif *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2014; Ghadiri *et al.*, 2012).

Modelo de Cattaneo.

En la Figura 26 se presenta el modelo de absorción de Cattaneo en comparativa con el modelo Fickiano, en el perfil estimado por el modelo de Cattaneo es apreciable el efecto del factor de retardo en la fase de la membrana, donde la concentración de CO_2 disminuye de más rápidamente en comparación con el modelo Fickiano, esto atribuido a un tiempo más prolongado del soluto con lo cual se propicia la reacción a través de la membrana. Ghadiri *et al.* (2012), presenta un estudio en donde considera la dispersión axial y radial, sin embargo en dicho modelo se basa en la resolución en estado estacionario mediante el uso de software especializado, el muestra perfiles de concentración semejantes a los obtenidos.

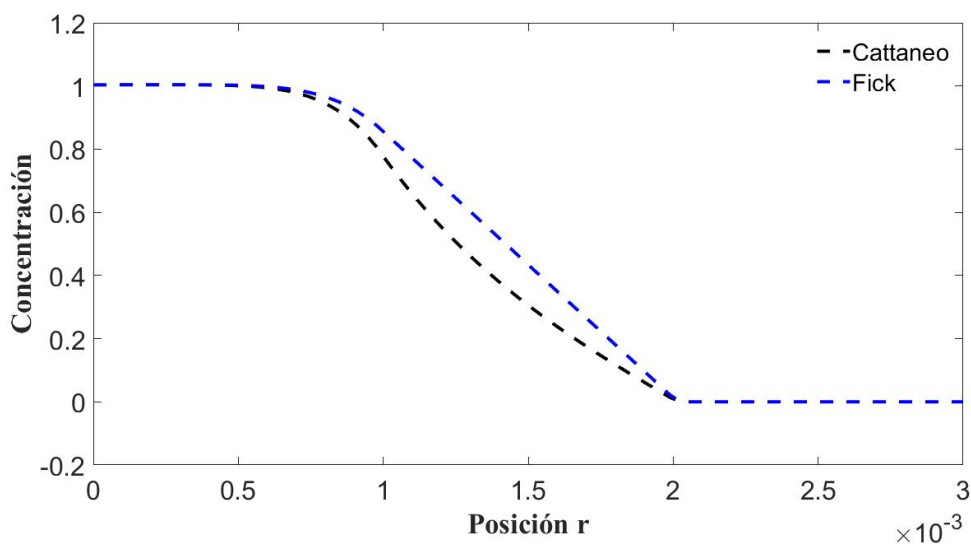


Figura 26: Modelo de absorción Cattaneo $\tau = 0,005$

El modelo presentado por la simplificación cuando $\alpha = 1$ de la Ec. (69) modelo que considera una descripción de flujo de tipo Cattaneo involucra la consideración de una dispersión finita, permitiendo así deslucra efectos de la interacción de la membrana con el soluto, este hecho resulta semejante a los mostrados por Quian *et al.*, (2017) en donde atribuye un mejor ajuste de un modelo extendido para el modelado de una membrana, en donde esta mejora en el ajuste se debe a la consideración de la naturaleza viscoelástica de una membrana de un material polimérico.

Modelo de Fick generalizado.

En la Figura 27 se exhiben los perfiles de concentración radial a través de una membrana estimados por un modelo de tipo Fickiano y un modelo de orden fraccional, en sus estudios Quian et al., (2017) siguieron, que los procesos mediados por transferencia de masa en medios con geometrías heterogéneas, pueden tener una mejor aproximación en consideraciones de asociar modelos donde se presenten procesos no Fickianos, esto basado en el comportamiento de relajación observados.

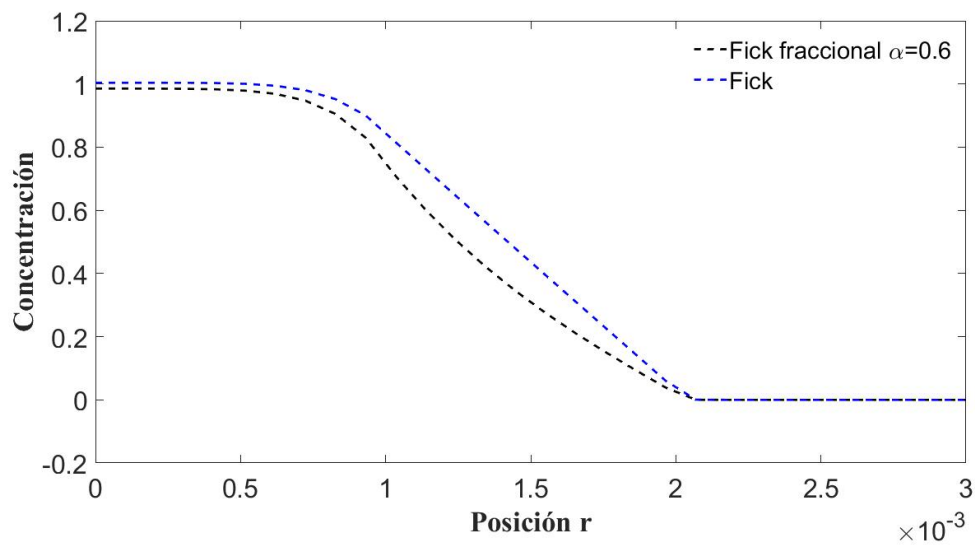


Figura 27: Modelo de absorción Fick generalizado, $\alpha = 0,6$

El perfil obtenido mediante un esquema fraccional del modelo Fickiano presenta un efecto similar al obtenido mediante Cattaneo, en donde al verse implicado un proceso de difusión anómalo en la membrana este propicia una retención en la membrana así como su proceso de absorción y consumo, sin embargo también se han encontrado otros efectos del cambio de la transferencia de masa cuando existe el uso de membranas, en donde al tener un tamaño de película reducido afectan la permeación del compuesto, presentando así un efecto de la aceleración de la dispersión. (Pfromm y Korost, 1995).

Modelo de Cattaneo generalizado.

En la Figura 28 se exhibe la comparativa entre la aproximación del perfil radial de un modelo de difusión Fickiano contra un modelo de Cattaneo generalizado, este modelo además de considerar los efectos de retardo con la finalidad de solventar las consideraciones irreales que proponen los modelos de tipo Fickiano, hace consideraciones del tipo de fenómeno que puede generarse en la velocidad de difusión debido a interacciones con la geometría del medio (Compte y Metzler, 1997; Méndez *et al.*, 2010).

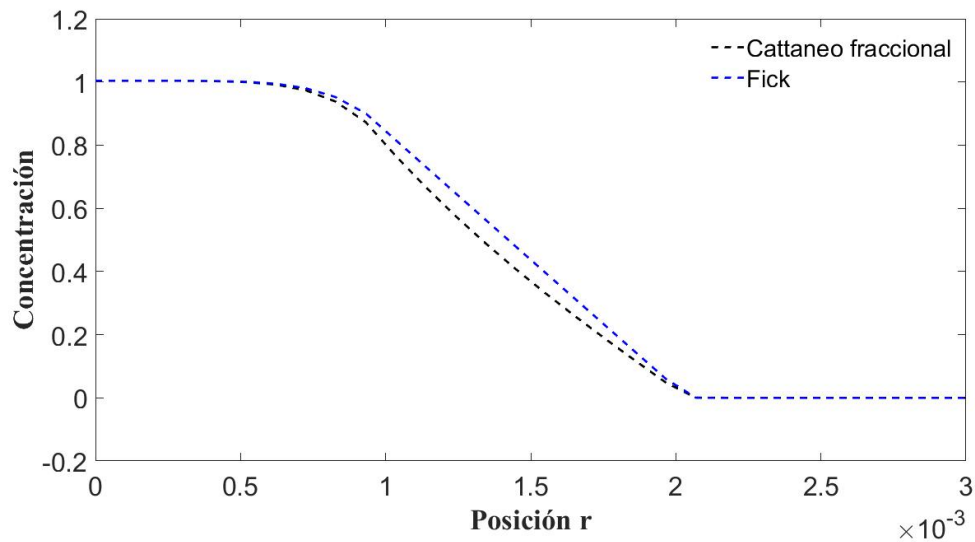


Figura 28: Modelo de absorción Cattaneo Generalizado, $\tau = 0,005$, $\alpha = 0,6$

La simulación se realiza con consideraciones de un proceso subdifusivo, esto atribuido a la resistencia extra a la transferencia de masa que puede implicar el uso de membranas (Boucif *et al.*, 2010), donde el cambio en la distribución radial de la membrana parece no tener un cambio importante con los parámetros propuestos, encontrándose estos dentro de los intervalos reportados en la literatura; sin embargo estas variaciones pueden representar mejoras en los procesos de absorción mediados por membranas, resultado ser que los procesos de absorción-reacción se vean favorecidos por el uso de geometrías heterogéneas, siendo el uso de modelos fraccionales una herramienta útil para generar aproximaciones a este tipo de sistemas.

Sensibilidad paramétrica modelos de absorción.

Modelo de Cattaneo.

En la Figura 29 se presenta un análisis de sensibilidad simple para el modelo de Cattaneo de orden entero, en el se aprecia mejor los efectos del factor de relajación en la transferencia de masa, en donde a mayor factor de relajación se produce dentro de la membrana un proceso absorción acelerado; sin embargo en la literatura los valores encontrados para el factor de relajación τ suelen ser menores a 10^{-3} , siendo así los efectos menores a los presentados por la simulación.

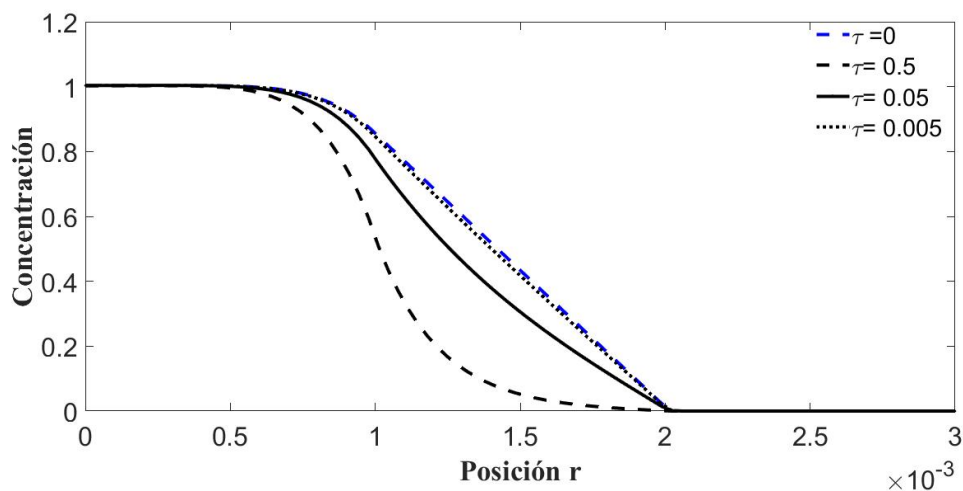


Figura 29: Perfiles de concentración, sensibilidad al factor de relajación τ

Modelo de Fick generalizado.

En la Figura 30 se exhibe el efecto del orden de la ecuación temporal, los valores considerados son dentro del reportados para un procesos con un perfil subdifusivo, en el cual los efectos de la transferencia de masa estimados por un modelo Fickiano suelen estar sobre estimados (Compte y Metzler, 1997), los efectos del orden de reacción son menores a los efectos que pueden apreciarse por un cambio en la naturaleza de la ecuación que representa el modelo, sin embargo en ellos se consideran factores importante inherentes al tipo de geometría del sistema, con lo cual este tipo de modelos tal como lo sugiere Quian *et al.*, (2017) puede aproximar mejor los procesos mediados por geometrías irregulares o donde la interacción del soluto con el medio difusivo no se encuentran

comprendidas por completo.

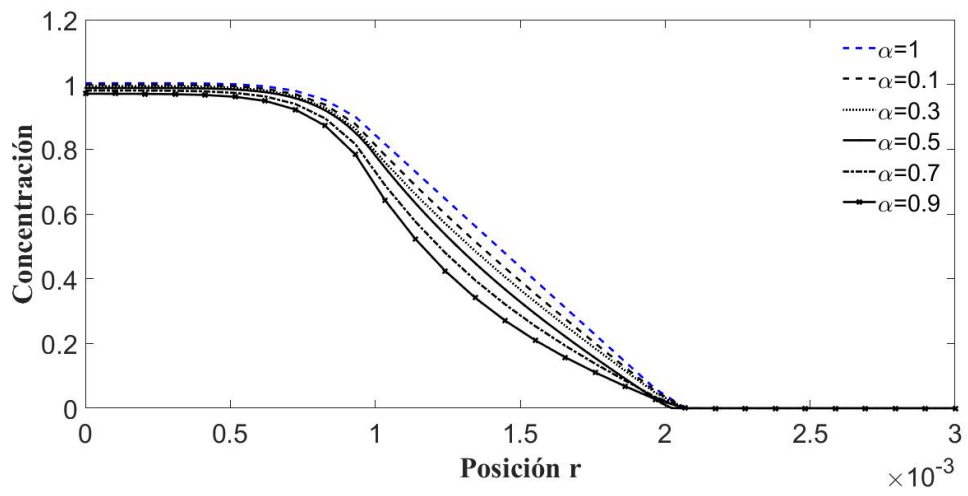


Figura 30: Perfiles de concentración, sensibilidad al orden de la ecuación α

Conclusiones y perspectivas.

Conclusiones generales

Los modelos propuestos de reacción difusión en sistemas multifásicos presentados en este trabajo pueden resultar en una herramienta que coadyuve al desarrollo de procesos más robustos y eficientes para la absorción de CO_2 . Los modelos fraccionales en régimen subdifusivos pueden describir eficientemente fenómenos como la naturaleza visco elástica de algunos materiales, así como irregularidades geométricas, en los perfiles obtenidos mediante las simulaciones de los modelos propuestos pueden observarse comportamientos similares a los reportados en medios porosos saturados. Así mismo los modelos pueden ser extendidos para consideración de dinámicas de reacción más complejas.

Para los modelos de orden fraccional el parámetro clave es el orden de la derivada fraccional, este orden debe decrecer conforme aumente la heterogeneidad del medio estudiado, el parámetro del factor de relajación resulta relevante para los procesos donde existen retardos entre la matriz y el soluto, donde este parámetro modifica en gran medida el comportamiento del proceso, por su parte los factores intrínsecos a la física del sistema como son el perfil de velocidad y el coeficiente de difusión siguen siendo parámetros que modifican por completo el comportamiento del sistema, sin embargo para los modelos presentados el parámetro clave que permite mejorar las aproximaciones es el orden de la derivada fraccional.

Trabajo futuro

- Extensión de los modelos con la inclusión de las ecuaciones de flujo de fluidos.
- Analizar los efectos de condiciones no isotermas para los modelos matemáticos propuestos.

- Implementar diferentes esquemas cinéticos y analizar el efecto de estos sobre los modelos propuestos.
- Implementar técnicas de estimación paramétrica, buscando definir valores para los parámetros de los modelos generalizado resaltando el tiempo de relajación τ , y el orden de la derivada temporal α .

Bibliografía

- Rabitz, H. (1989). System analysis at molecular scale. *Science*.
- E. Bouchaud, M. D. (1990). *Anomalous diffusion in disordered media: statical mechanisms, models and physical applications*, chapter Introduction to the theory of levy flights. Wiley.
- Turanyi, T. (1990). Sensitivity analysis of complex kinetic systems. tools and applications. *Journal of Mathematical Chemistry*.
- Kreulen, H., Smolders, C. A., Versteeg, G. F., y Swaaij, W. P. M. (1993). Microporous hollow fiber membrane modules as gas-liquid contactors part 1. mass transfer in highly viscous liquids. *Journal of Membrane Science*.
- Nii, S. y Takeuchi, H. (1994). Removal of co₂ and/or so₂ from gas streams by a membrane absorption method. *Gas separation & Purification*.
- Pfromm, P. H. y Korost, W. J. (1995). Accelerated physical ageing of thin glassy polymer films:evidence form gas transport measurements. *Polmer Elsevier*.
- Compte, A. y Metzler, R. (1997). The generalized cattaneo equation for the description of anomalous transport processes. *Journal of Physics A: Mathematical and General*.
- Rangwala, H. A. (1998). Absorption of carbon dioxide into aqueous solutions using hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science*.
- Slattery, J. C. (1999). *Advanced Transport Phenomena*. Cambridge Series in Chemical Engineering.
- Masoliver, J. y Weiss, G. (1999). Finite-velocity diffusion. *European Journal of Physics*.

- Gabelman, A. y Huang., S. T. (1999). Hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science*.
- Mavroud, M., Kaldis, S. P., y P., S. G. (2003). Reduction of CO_2 emissions by a membrane contacting process. *Fuel*.
- Aroonwilas, A. y Veawab, A. (2004). Characterization and comparison of the CO_2 absorption performance into single and blended alkanolamines in a packed column. *Industrial & Engineering Chemistry Research*.
- Strizhak, P. E. (2004). Macrokinetics of chemical processes on porous catalysts having regard to anomalous diffusion. *Theoretical and Experimental Chemistry*.
- Baker, R. (2004). *Membrane Technology and Applications*, chapter Membrane Transport Theory, pages 15–84. Wiley.
- Andrea Saltelli, Stefano Tarantola, F. C. M. R. (2004). *Sensitivity analysis in practice: A guide to assessing scientific models*. Wiley.
- Varma, A. (2005). *Parametric Sensitivity in Chemical Systems*, chapter Introduction to sensitivity analysis, pages 9–33. Cambridge series in chemical engineering.
- Li, J. L. y Chen, B. H. (2005). Review of CO_2 absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactors. *Separation and Purification Technology*.
- Powell, C. E. y Quiao, G. G. (2006). Polymeric CO_2/N_2 gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases. *Journal of membrane Science*.
- deMontigny, D., Aboudheir, A., Tontiwachwuthikl, P., y Chakma, A. (2006). Using a packed-column model to simulate the performance of a membrane absorber. *Industrial & Engineering Chemistry Research*.
- Lu, J. G., Zheng, Y. F., Cheng, M. D., y Wang, L. J. (2007). Effects of activators on mass-transfer enhancement in a hollow fiber contactor using activated alkanolamine solutions. *Journal of Membrane Science*.

- Buchaly, C., Kreis, P., y Górak, A. (2007). Hybrid separation processes-combination of reactive distillation with membrane separation. *Chemical Engineering and Processing*.
- Lin, S. H., Chiang, P. C., Hsieh, C. F., y hui Li, M. (2008). Absorption of carbon dioxide by the absorbent composed of piperazine and 2-amino-2-methyl-1-propanol in pvdf membrane contacto. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*.
- Sengupta, A. y Pittman, R. (2008). *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Application*, chapter Application of Membran Contactors as Mass Transfer Devices, pages 7–24. CRC Presss.
- Yang, H., Xua, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, B., Bland, A., y Wright, I. (2008). Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences*.
- Rajabzadeh, S., Yoshimoto, S., Teramoto, M., Marzouqi, M. A., y Matsuyama, H. (2009). CO_2 absorption by using pvdf hollow fiber membrane contactors with various membrane structures. *Separation and Purification Technology*.
- Bernardo, P., Drioli, E., y Golmme, G. (2009). Membrane gas separation: A review/state of the art. *Industrial & Enginerring Chemistry Research*.
- ma, J., Sun, N., Zhang, X., Zhao, N., Xiao, F., Wei, W., y Sun, Y. (2009). A short review of catalysis for CO_2 conversion. *Catalysis today*.
- Sun, H., Chen, W., y Chen, Y. (2009). Variable-order fractional differential operators in anomalous diffusion modeling. *Physica A*.
- Ajlouni, A.-W. M. y Al-Rabai' ah, H. A. (2010). Fractional-calculus diffussion equation. *Nonlinear Biomedical Physics*.
- Henry, B., Langlands, T., y Straka, P. (2010). An introduction to fractional diffusion. In *An introduction to Fractional Diffusion*, pages 37–89.
- Méndez, V., Fedotov, S., y Horsthemke, W. (2010). *Reactions-Transport Systems: Mesoscopic Foundations, Fronts, and Spatial instabilities*, chapter Reactions and Transport: Diffusion, Inertia, and Subdiffusion, pages 33–48. Springer.

- Boucif, N., Nguyen, P. T., Roizard, D., y Favre, E. (2010). Theoretical studies on carbon dioxide removal form a gas stream in hollow fiber membrane contactors. *Desalination and Water Treatment*.
- Scherer, R., Kalla, S., Tang, Y., y Huang, J. (2011). The grunwald-letnikov method for fractional differential equations. *Computers and Mathematics with applications*.
- Qi, H. y Jiang, X. (2011). Solutions of the space-time fractional cattaneo diffusion equation. *Physica A*.
- Ghadiri, M., Marjani, A., y Shirazian, S. (2012). Mathematical modeling and simulation of CO_2 stripping form monoethanolamine solution using nano porous membrane contactors. *International Journal of Greenhouse Gas Control*.
- Yu, C.-H., Huang, C.-H., y Tan, C.-S. (2012). A review of CO_2 capture by absorption and adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*.
- Tian, W. (2013). A review of sensitivity analysis methods in building energy analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
- Pabby, A. K. y Sastre, A. M. (2013). State-of-the-art review on hollow fiber contactor technology and membrane-based extraction processes. *Journal of Membrane Science*.
- Zhang, Z., Yan, Y., Zhang, L., y Ju, S. (2014). Numerical simulation and analysis of CO_2 removal in a polypropylene hollow fiber membrane contactor. *International Journal of Chemical Engineering*.
- Huang, X., Sun, N., Xue, G., Wang, C., Zhan, H., Zhao, N., Xiao, F., Wei, W., y Sun, Y. (2015). Effect of pore geometries on the catalytic properties of $niO - Al_2O_3$ catalysts in CO_2 reforming of methane. *RSC Advances*.
- Murzin, D. y Salmi, T. (2016). *Catalytic kinetics*, chapter Dynamic catalysis, pages 497–587. Elsevier.
- Aishah Rosli, Abdul Latif Ahmad, J. K. L. y Low, S. C. (2017). Advances in liquid absorbents for CO_2 capture: A review. *Journal of Physical Science*.

- IEA (2017). *CO₂ emissions from fuel combustion. International Energy Agency.*
- Zhokh, A. A., Trypolskyi, A. I., y Strizhak, P. E. (2017). An investigation of anomalous time-fractional diffusion of isopropyl alcohol in mesoporous silica. *International Journal of Heat and Mass Transfer.*
- Zhao, M., He, S., Wang, H., y Qin, G. (2018). An integrated fractional partial differential equation and molecular dynamics model of anomalously diffusive transport in heterogeneous nano-pore structures. *Journal of Computational Physics.*
- Coronel, A., J.F. Gómez, L. T., y Escobar, R. F. (2018). A numerical solution for a variable-order reaction-diffusion model by using fractional derivatives with nonlocal and nonsingular kernel. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications.*
- Chang, A., Sun, H., Zheng, C., Lu, B., Lu, C., Ma, R., y Zhang, Y. (2018). A time fractional convection-diffusion equation to model gas transport through heterogeneous soil and gas reservoirs. *Physica A.*
- Alopaeus, V. (2019). Approximating catalyst effectiveness factors with reaction rate profiles. *Journal Catalysts MDPI.*

Apéndices

Apéndice A. Modelo difusión-reacción Cattaneo fraccional.

Partiendo de la definición de flux de materia esta dada por:

$$J + \tau^\alpha \frac{\partial^\alpha J}{\partial t^\alpha} = -D \frac{\partial C}{\partial z} \quad (1)$$

donde el coeficiente α hace referencia al orden fraccional de la ecuación, τ es el factor de relajación y D es el coeficiente de difusión. Aplicando transformada de Laplace a la ecuación de flux fraccional, tal que:

$$\mathcal{L}\{J\} + \tau^\alpha \left\{ \frac{\partial^\alpha J}{\partial t^\alpha} \right\} = -D \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2)$$

Despejando el flux se tiene:

$$\hat{J} = -\frac{D}{(1 + \tau^\alpha s)} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3)$$

Retomando la ecuación constitutiva de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}(J) - kC \quad (4)$$

Sustituyendo la expresión del flux de Cattaneo fraccional se tiene:

$$(1 + \tau^\alpha s) \frac{\partial C}{\partial t} = -D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) - (1 + \tau^\alpha s) kC \quad (5)$$

Aplicando la transformada inversa de Laplace para regresar la expresión al espacio temporal se obtiene:

$$(1 + \tau^\alpha s) \frac{\partial C}{\partial t} = -D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) - (1 + \tau^\alpha s) kC \quad (6)$$

Desarrollando y agrupando términos:

$$\tau^\alpha \left(\frac{\partial^{\alpha+1} C}{\partial t^{\alpha+1}} + k \frac{\partial^\alpha C}{\partial t^\alpha} \right) + \frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) - kC \quad (7)$$

Nótese que a partir de la ecuación generalizada de Cattaneo es posible la deducción de los modelos de Fick cuando el factor de relajación $\tau = 0$ y Cattaneo cuando $\alpha = 1$.

Apéndice B. Esquema numérico Cattaneo de orden entero.

Partiendo de la ecuación que modela el proceso de difusión a través de la membrana.

$$\tau \left[\frac{\partial^2 C_{CO_2-membrana}}{\partial t^2} + \frac{\partial}{\partial t} (R_i) \right] + \frac{\partial C_{CO_2-membrana}}{\partial t} = D_{CO_2-membrana} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial^2 C_{CO_2-membrana}}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_{CO_2-membrana}}{\partial z^2} \right] \quad (1)$$

Se considerarán las siguientes definiciones para los intervalos temporales:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial t^2} = \frac{C_{i,j}^{k-1} - 2C_{i,j}^k + C_{i,j}^{k+1}}{\Delta t^2} \quad (2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C_{i,j}^{k+1} - C_{i,j}^k}{\Delta t} \quad (3)$$

Se considerarán las siguientes definiciones para los intervalos espaciales:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{C_{i-1,j}^{k+1} - 2C_{i,j}^{k+1} + C_{i+1,j}^{k+1}}{\Delta z^2} \quad (4)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{C_{i,j}^{k+1} - C_{i-1,j}^{k+1}}{\Delta z} \quad (5)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} = \frac{C_{i,j-1}^{k+1} - 2C_{i,j}^{k+1} + C_{i,j+1}^{k+1}}{\Delta r^2} \quad (6)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{C_{i,j}^{k+1} - C_{i,j-1}^{k+1}}{\Delta r} \quad (7)$$

Sustituyendo en la ecuación que modela el proceso de difusión a través de la membrana, nos da la ecuación en su forma discreta:

$$\tau \left[\frac{C_{i,j}^{k-1} - 2C_{i,j}^k + C_{i,j}^{k+1}}{\Delta t^2} + k \left(\frac{C_{i,j}^{k+1} - C_{i,j}^k}{\Delta t} \right) \right] + \frac{C_{i,j}^{k+1} - C_{i,j}^k}{\Delta t} = \frac{C_{i,j-1}^{k+1} - 2C_{i,j}^{k+1} + C_{i,j+1}^{k+1}}{\Delta r^2} + \frac{1}{jr} \frac{C_{i,j}^{k+1} - C_{i,j-1}^{k+1}}{\Delta r} + \frac{C_{i-1,j}^{k+1} - 2C_{i,j}^{k+1} + C_{i+1,j}^{k+1}}{\Delta z^2} \quad (8)$$

Notesé que el índice i se emplea para la posición en z el índice j indica el avance sobre la posición radial, y el índice k el avance temporal, donde $jr = j\Delta r$ por lo tanto:

$$\tau \left[\frac{C_{i,j}^{k-1} - 2C_{i,j}^k + C_{i,j}^{k+1}}{\Delta t^2} + k \left(\frac{C_{i,j}^{k+1} - C_{i,j}^k}{\Delta t} \right) \right] + \frac{C_{i,j}^{k+1} - C_{i,j}^k}{\Delta t} = \frac{C_{i,j-1}^{k+1} - 2C_{i,j}^{k+1} + C_{i,j+1}^{k+1}}{\Delta r^2} + \frac{1}{j} \frac{C_{i,j}^{k+1} - C_{i,j-1}^{k+1}}{\Delta r^2} + \frac{C_{i-1,j}^{k+1} - 2C_{i,j}^{k+1} + C_{i+1,j}^{k+1}}{\Delta z^2} \quad (9)$$

Multiplicando por $\frac{\Delta t^2}{\tau}$, definiendo $\xi_1 = \frac{(1+\tau)\Delta t}{\tau}$, $\xi_2 = \frac{D\Delta t^2}{\tau\Delta z^2}$, $\xi_3 = \frac{D\Delta t^2}{\tau\Delta r^2}$, $\xi_4 = \frac{k\Delta t^2}{\tau}$ y agrupando terminos se tiene:

$$C_{i,j}^{k-1} - (2 + \xi_1)C_{i,j}^k = \xi_3 C_{i,j-1}^{k+1} + \xi_2 C_{i-1,j}^{k+1} - \left(\xi_4 + 1 + 2\xi_2 + 2\xi_3 + \frac{\xi_3}{j} + \xi_1 \right) C_{i,j}^{k+1} + \left(\xi_3 + \frac{\xi_3}{j} \right) C_{i,j+1}^{k+1} + \xi_2 C_{i+1,j}^{k+1} \quad (10)$$

Con condiciones iniciales $t = 0$; $\frac{dC}{dt} = 0$ por lo tanto $\frac{C_i^k - C_i^{k-1}}{dt} = 0$.

Apéndice C. Esquema numérico Fick de orden fraccional.

Partiendo de la ecuación de de difusión-reacción para Fick fraccional.

$$\frac{\partial^\alpha C}{\partial t^\alpha} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) - kC \quad (1)$$

Definiendo la derivada temporal mediante la definición de Grundwald-Letnikov:

$$\frac{\partial^\alpha C}{\partial t^\alpha} = \frac{1}{\Delta t^\alpha} \sum_{j=0}^{k-1} g_j \left(C_{i,j}^{k-j} - C_{i,j}^{k-j-1} \right) \quad (2)$$

Sustituyendo se tiene:

$$\frac{1}{\Delta t^\alpha} \sum_{j=1}^{k-1} g_j \left(C_{i,j}^{k-j} - C_{i,j}^{k-j-1} \right) = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) - kC \quad (3)$$

Discretizando la parte espacial se tiene:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\Delta t^\alpha} \sum_{j=0}^{k-1} g_j \left(C_{i,j}^{k-j} - C_{i,j}^{k-j-1} \right) = \\ & D \left(\frac{C_{i+1,j}^k - 2C_{i,j}^k + C_{i-1,j}^k}{\Delta z^2} + \frac{C_{i,j+1}^k - 2C_{i,j}^k + C_{i,j-1}^k}{\Delta r^2} + \frac{1}{j} \frac{C_{i,j}^k - C_{i,j-1}^k}{\Delta r^2} \right) - kC_{i,j} \end{aligned} \quad (4)$$

donde para $j = 0$, se tiene:

$$\frac{1}{\Delta t^\alpha} \left[g(0)(C_{i,j}^k - C_{i,j}^{k-1}) + \sum_{j=0}^{k-1} g_j \left(C_{i,j}^{k-j} - C_{i,j}^{k-j-1} \right) \right] \quad (5)$$

Multiplicando por Δt^α se tiene:

$$\begin{aligned} & \left[g_0(C_{i,j}^k - C_{i,j}^{k-1}) + \sum_{j=1}^{k-1} g_j \left(C_{i,j}^{k-j} - C_{i,j}^{k-j-1} \right) \right] = \\ & \Delta t^\alpha \left[D \left(\frac{C_{i+1,j}^k - 2C_{i,j}^k + C_{i-1,j}^k}{\Delta z^2} + \frac{C_{i,j+1}^k - 2C_{i,j}^k + C_{i,j-1}^k}{\Delta r^2} + \frac{1}{j} \frac{C_{i,j}^k - C_{i,j-1}^k}{\Delta r^2} \right) - kC_{i,j} \right] \end{aligned} \quad (6)$$

Definiendo $\xi_1 = \frac{D\Delta t^\alpha}{\Delta z^2}$; $\xi_2 = \frac{D\Delta t^\alpha}{\Delta r^2}$; $\xi_3 = k\Delta t^\alpha$, agrupando se tiene:

$$g_0 C_{i,j}^{k-1} + \sum_{j=1}^{k-1} g_j \left(C_{i,j}^{k-j} - C_{i,j}^{k-j-1} \right) = \xi_1 C_{i-1,j}^k + \left(\xi_2 + \frac{\xi_2}{j} \right) C_{i,j-1}^k + \left(2\xi_1 + 2\xi_2 - \frac{\xi_2}{j} + \xi_3 \right) C_{i,j}^k + \xi_1 C_{i+1,j}^k + \xi_2 C_{i,j+1}^k \quad (7)$$