

**Universidad Nacional de Colombia  
Sede Manizales  
Facultad de Ingeniería y Arquitectura  
Departamento de Ingeniería Química**

---

**INFLUENCIA DE LA TRANSFERENCIA DE  
MASA Y CALOR EN LA DESTILACIÓN DE  
MEZCLAS MULTICOMPONENTES**

---

**Juan Pablo Gutiérrez Hernández**  
jpgutierrezh@yahoo.com.mx

**Jorge Ariel Guapacha Martínez**  
jorgeguapacha@gmail.com

Septiembre de 2005

## **Grupo de Investigación en Aplicación de Nuevas Tecnologías – GIANT**

**Miguel Ángel Gómez García** (Director del trabajo)

**Javier Fontalvo Alzate** (Asesor)

### ***Agradecimientos***

Se agradece el apoyo económico por parte de la Dirección de Investigaciones de la Universidad Nacional sede Manizales (DIMA).



## ***RESUMEN***

En el presente trabajo se plantean los modelos de Fick generalizado y de Maxwell-Stefan para la transferencia de masa multicomponente y se realiza un análisis comparativo entre ambos. Se estudia la transferencia simultánea de masa y energía en varios sistemas multicomponentes reactivos y se aplica el modelo de película en la interfase líquido-vapor asumiendo que la reacción solo ocurre en la fase líquida.

Se presentan los modelos de equilibrio y de no-equilibrio aplicados a una columna de destilación bifásica. Se realizan los respectivos análisis de grados de libertad y se expone en detalle el modelo de no-equilibrio con el propósito de entender el complejo comportamiento de la transferencia simultánea de masa y energía (utilizando la teoría de Maxwell-Stefan para la transferencia de masa). Los métodos utilizados para resolver la columna son el método Newton y el de continuación por homotopía. Finalmente se compara el modelo de equilibrio con el de no-equilibrio.



## ***ABSTRACT***

The current work poses the generalized Fick's model and Maxwell-Stefan's model for the multicomponent mass transfer and a comparative analysis between both models is exposed. The simultaneous mass and energy transfer is studied in several reactive systems applying the film model in the liquid-vapor interface assuming that the chemical reaction takes place only in the liquid phase.

The models of equilibrium and non-equilibrium are presented and applied to a biphasic distillation column with the analysis of its degrees of freedom. The non-equilibrium model is presented in detail in order to understand the complex behavior of the simultaneous mass and energy transfer (using the Maxwell-Stefan's theory for the mass transfer). The methods used to solve the column distillation are the Newton's method and the continuation methods by homotopy. At the end, both equilibrium and non-equilibrium models are compared.



## ***Tabla de contenido***

<b><i>Lista de figuras</i></b>	<b><i>V</i></b>
<b><i>Lista de tablas</i></b>	<b><i>IX</i></b>
<b><i>Lista de ilustraciones</i></b>	<b><i>XI</i></b>
<b><i>1 El problema de la transferencia de masa multicomponente</i></b>	<b><i>1</i></b>
Resumen	2
Introducción	3
1.1 Formulación de Fick y Maxwell-Stefan para la transferencia de masa	4
1.2 Generalización de la formulación de Maxwell- Stefan para la transferencia de masa en sistemas multicomponentes	8
1.3 Ley generalizada de Fick	8
1.4 Algunos casos experimentales	10
1.4.1 Mezcla gaseosa ternaria ideal	10
1.4.2 Mezclas ternarias no ideales	17
1.4.3 Difusión en un sistema iónico	18
1.5 Comportamiento de las difusividades para el modelo de Fick y Maxwell-Stefan	20
1.5.1 Difusividades de Fick	20
1.5.2 Difusividad de Maxwell-Stefan	22
1.6 Conclusiones	23
1.7 Bibliografía	24
<b><i>2 Transferencia de masa y energía en sistemas multicomponentes bifásicos</i></b>	<b><i>25</i></b>
Resumen	26
Introducción	27
2.1 La teoría de las dos películas como mecanismo para la transferencia de masa y energía	28
2.2 Planteamiento de los modelos que describen el fenómeno de transferencia de masa	30
2.2.1 Teoría de Maxwell-Stefan (MS) para la transferencia de masa	31
2.2.2 Formulación de la ley de Fick con difusividad efectiva para la transferencia de masa	34
2.3 Fenómeno de transferencia de calor	36
2.4 Ecuaciones de conservación de materia y energía	37
2.5 Análisis de grados de libertad	39

2.6	Casos de estudio	41
2.6.1	Transferencia de masa sin reacción química	41
2.6.2	Transferencia de masa con reacción química $A \rightarrow C$ con altas velocidades de reacción	43
2.6.3	Transferencia de masa con reacción química $A+B \rightarrow C$ con altas velocidades de reacción	48
2.6.4	Transferencia de masa con reacción química reversible $A+B \leftrightarrow C+D$	52
2.6.5	Transferencia de masa y energía con reacción química $A \rightarrow C$	56
2.6.6	Transferencia de masa y energía con reacción química $A+B \rightarrow C$	60
2.6.7	Producción de MTBE. Estudio de la transferencia de masa y energía	63
2.7	Conclusiones	67
2.8	Bibliografía	68

<b>3</b>	<b><i>Modelamiento y simulación de columnas de destilación continuas en estado estable según los modelos de no-equilibrio</i></b>	<b>71</b>
	Resumen	72
	Introducción	73
3.1	Modelo de equilibrio	75
3.1.1	Ecuaciones que gobiernan el modelo de equilibrio	76
3.2	Modelo de no-equilibrio	77
3.2.1	Ecuaciones que gobiernan el modelo de no-equilibrio	79
3.2.1.1	Ecuaciones de conservación	79
3.2.1.2	Ecuaciones de velocidad de transferencia en la interfase	81
3.2.1.3	Modelo en la interfase líquido-vapor	83
3.2.1.4	Las ecuaciones hidráulicas (caída de presión)	83
3.2.2	Análisis de grados de libertad	85
3.2.2.1	Otras especificaciones	91
3.3	Método de corrección simultánea para la solución de una columna de destilación utilizando el modelo de no-equilibrio	91
3.3.1	Algoritmo detallado para obtener estimados iniciales de las variables independientes	92
3.3.1.1	Algoritmo de obtención de los estimados iniciales de las variables del seno de las fases	92

3.3.1.2	Algoritmo de obtención de los estimados de las variables en la interfase líquido – vapor y corrección de las variables del seno de las fases	97
3.3.2	Algoritmo detallado para obtener la solución de una columna de destilación basada en los modelos de no-equilibrio	99
3.3.2.1	Método de Newton	99
3.3.2.2	Método de continuación por homotopía	101
3.4	Resultados	105
3.4.1	Ejemplo 1: Comparación del modelo de equilibrio y de no- equilibrio. Sistema agua-etanol-metanol	105
3.4.2	Ejemplo 2: Modelo de no-equilibrio. Sistema agua-etanol- metanol	108
3.4.3	Ejemplo 3: Sistema ácido acético-metanol-metil acetato-agua	110
3.5	Conclusiones	113
3.6	Bibliografía	114

## ***Apéndices***

<b><i>A</i></b>	<b><i>Termodinámica</i></b>	<b><i>117</i></b>
A.1	Cálculo de las entalpías residuales molares parciales a partir de ecuaciones de estado (EOS)	119
A.2	Cálculo de las entalpías molares parciales en exceso a partir de UNIFAC Dortmund	125
A.3	Bibliografía	128
<b><i>B</i></b>	<b><i>Solución exacta a las ecuaciones de Maxwell-Stefan</i></b>	<b><i>131</i></b>
B.1	El problema del bootstrap generalizado	133
B.2	El problema bootstrap en forma matricial	135
B.3	Soluciones exactas de las ecuaciones de Maxwell-Stefan para transferencia de masa multicomponente en fluidos ideales	135
B.4	Bibliografía	142
<b><i>C</i></b>	<b><i>Difusividad de Maxwell-Stefan</i></b>	<b><i>143</i></b>
C.1	Cálculo de la difusividad de Maxwell-Stefan	145
C.2	Bibliografía	145



## ***Lista de figuras***

<b>Figura 1-1:</b> Volumen de control donde se llevará a cabo la difusión de la mezcla.	5
<b>Figura 1-2:</b> Dependencia de la difusividad de MS, ( $\mathcal{D}$ ), de <i>Fick</i> , ( $D$ ) y del factor termodinámico con respecto a la fracción molar de metanol para la mezcla metanol (1) – n hexano (2) (Krishna & Wesselingh, 1997).	7
<b>Figura 1-3:</b> Representación del aparato utilizado por Duncan y Toor (1962).	11
<b>Figura 1-4:</b> Perfil de composiciones contra el tiempo para los compartimientos del experimento de Duncan y Toor (1962).	12
<b>Figura 1-5:</b> Gradiente de composición y flujo molar para el isopropanol(2) contra la altura del empaque de la columna de destilación.(Krishna & Wesselingh, 1997).	14
<b>Figura 1-6:</b> Flujo difusivo como función del gradiente de composición para una mezcla binaria y ternaria (Krishna & Wesselingh, 1997)	14
<b>Figura 1-7:</b> Flujo difusivo de N <sub>2</sub> y gradientes de composición para el H <sub>2</sub> y el N <sub>2</sub> como función del tiempo (Krishna & Wesselingh, 1997).	17
<b>Figura 1-8:</b> Esquema del experimento de Vinograd y McBain (1941)	19
<b>Figura 1-9:</b> Difusividad efectiva de los iones Cl-(■), H+(●) y Ba <sup>+2</sup> (▼) como función de la raíz cuadrada de la razón de concentraciones entre el H <sup>+</sup> y Ba <sup>+2</sup> (Krishna & Wesselingh, 1997).	19
<b>Figura 1-10:</b> Difusividades de Fick.	22
<b>Figura 1-11:</b> Difusividades de MS para el sistema N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> y CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> .	23
<b>Figura 2-1:</b> Espesores de películas para la transferencia de masa. (Wesselingh & Krishna, 2000).	29
<b>Figura 2-2:</b> Representación esquemática del modelo de dos películas cerca de una interfase. (Wesselingh & Krishna, 2000) .	30
<b>Figura 2-3:</b> Representación de la región cerca de la interfase gas/vapor-líquido basado en el modelo de película. (Frank, et al, 1995a).	31

<b>Figura 2-4:</b> Coeficientes de transferencia de masa. (Wesselingh & Krishna, 2000).	34
<b>Figura 2-5:</b> Perfiles de composiciones. (a) Corrida 1 (diluido). (b) Corrida 6 (concentrado).	43
<b>Figura 2-6:</b> Resultados para el sistema con coeficientes de transferencia de masa iguales con $k_o=3.507 \times 10^7$ . (a) Perfil de composiciones. (b) Flujos molares y (c) flujos molares del componente <i>A</i> en la interfase y en el seno del fluido.	47
<b>Figura 2-7:</b> Influencia de los coeficientes de transferencia de masa. (a) Perfil de composiciones y (b) flujos molares.	48
<b>Figura 2-8:</b> Resultados $A+B \rightarrow C$ con altas velocidades de reacción para la corrida 2. (a) Perfil de composiciones molares. (b) Perfil de flujos molares. (c) Flujos molares del componente <i>A</i> en la interfase y en el seno. (d) Contribuciones al flujo de materia del componente <i>C</i> .	51
<b>Figura 2-9:</b> Resultados para el caso de una reacción reversible. (a) Composiciones en la fase vapor, (b) en la fase líquida, (c) flujo molar total en la interfase y (d) velocidad de reacción a lo largo de la película líquida.	55
<b>Figura 2-10:</b> Resultados para el ejemplo $A \rightarrow C$ en la corrida 3. (a) Perfil de composiciones. (b) Flujos molares y (c) perfil de temperatura.	59
<b>Figura 2-11:</b> (a) Perfil de composiciones y (b) temperatura para el caso $A+B \rightarrow C$ en sistemas diluidos	61
<b>Figura 2-12:</b> (a) Perfil de composiciones y (b) temperatura para el caso $A+B \rightarrow C$ en sistemas concentrados.	62
<b>Figura 2-13:</b> Comparación de la ley de Fick y la teoría de MS. (a) Perfil de composiciones molares. (b) Perfil de temperatura	63
<b>Figura 2-14:</b> Sistema reactivo para la producción de MTBE. (a) Perfil de composiciones y (b) perfil de temperatura.	67
<b>Figura 3-1:</b> Representación de una etapa de equilibrio.	75
<b>Figura 3-2:</b> Representación de una etapa de no-equilibrio.	78

<b>Figura 3-3:</b> Representación de una columna de destilación de etapas de no-equilibrio.	88
<b>Figura 3-4:</b> Comparación de los perfiles obtenidos con el modelo de equilibrio y de noequilibrio para el sistema agua-etanol-metanol. Perfil de composiciones molares de líquido (a), de vapor (b) y perfil de temperatura (c).	107
<b>Figura 3-5:</b> Perfiles obtenidos en la solución de la columna de destilación del ejemplo 1. (a) Perfil de composiciones molares de la fase líquida y (b) de la fase vapor. (c) Flujos molares de vapor y líquido en la columna y (d) perfil de temperatura.	109
<b>Figura 3-6:</b> Perfiles obtenidos en la solución de la columna de destilación del ejemplo 2. (a) Perfil de composiciones molares de la fase líquida y (b) de la fase vapor. (c) Flujos molares de vapor y líquido en la columna y (d) perfil de temperatura.	111
<b>Figura 3-7:</b> Visualización de la matriz Jacobiana.	112
<b>Figura A-1:</b> Entalpías residuales para el sistema binario etanol – agua.	125
<b>Figura A-2:</b> Entalpías en exceso para el sistema etanol – agua.	128



## ***Lista de tablas***

<b>Tabla 2-1:</b> Variables en un sistema bifásico de $n$ componentes	40
<b>Tabla 2-2:</b> Ecuaciones de un sistema bifásico de $n$ componentes	40
<b>Tabla 2-3:</b> Especificaciones para el caso sin reacción	42
<b>Tabla 2-4:</b> Especificaciones y resultado del caso sin reacción	42
<b>Tabla 2-5:</b> Especificaciones para el caso de reacción $A \rightarrow C$	44
<b>Tabla 2-6:</b> Resultados para el caso de reacción $A \rightarrow C$	46
<b>Tabla 2-7:</b> Especificaciones para el caso de reacción $A+B \rightarrow C$	49
<b>Tabla 2-8:</b> Diferentes corridas para el caso de reacción $A+B \rightarrow C$	49
<b>Tabla 2-9:</b> Resultados obtenidos para el caso de reacción $A+B \rightarrow C$	50
<b>Tabla 2-10:</b> Especificaciones para el caso de reacción $A+B \leftrightarrow C+D$	54
<b>Tabla 2-11:</b> Especificaciones para el caso de reacción $A \rightarrow C$ no isotérmico	57
<b>Tabla 2-12:</b> Condiciones utilizadas en el caso de reacción $A \rightarrow C$ no isotérmico	58
<b>Tabla 2-13:</b> Coeficientes de transferencia de masa	58
<b>Tabla 2-14:</b> Especificaciones para el caso de reacción $A+B \rightarrow C$ no isotérmico	60
<b>Tabla 2-15:</b> Especificaciones para el caso $A+B \rightarrow C$ no isotérmico	60
<b>Tabla 2-16:</b> Condiciones de frontera para la producción de MTBE	65
<b>Tabla 3-1:</b> Número de ecuaciones	76
<b>Tabla 3-2:</b> Número de variables	77
<b>Tabla 3-3:</b> Número de ecuaciones por etapa o segmento	87
<b>Tabla 3-4:</b> Número de variables por etapa o segmento	87
<b>Tabla 3-5:</b> Listado de variables que participan en la descripción de una columna de destilación basada en los modelos de no-equilibrio	89

<b>Tabla 3-6:</b> Listado de variables especificadas más comunes en la mayoría de los casos de simulación	90
<b>Tabla A-1:</b> Parámetros para ecuaciones de estado	125

## ***Lista de ilustraciones***

<b>Ilustración 2-1:</b> Algoritmo breve de deformación del problema a altas velocidades de reacción.	45
<b>Ilustración 2-2:</b> Algoritmo para resolver problemas de transferencia de masa y energía en sistemas bifásicos.	66



# ***1***

## ***EL PROBLEMA DE LA TRANSFERENCIA DE MASA MULTICOMPONENTE***

---

## ***Resumen***

Se plantean los modelos de Fick generalizado y de Maxwell-Stefan para la transferencia de masa multicomponente con el propósito de realizar un análisis comparativo entre ambos modelos para establecer sus alcances. Para lograr este objetivo se analizó la transferencia de materia en tres sistemas: mezcla gaseosa ternaria ideal, mezcla ternaria no ideal y un sistema iónico. Finalmente se planteó el comportamiento de los coeficientes de difusión de Fick y Maxwell-Stefan con respecto a la composición de la mezcla y a la selección de los componentes independientes. Además se justificó por qué la formulación de MS es la más conveniente para predecir el fenómeno de transferencia de materia.

---

## ***Introducción***

La transferencia de materia ha sido un tema de interés para la ingeniería química a lo largo de su desarrollo, debido a que la mayoría de los procesos y operaciones que le competen presentan en su esencia este tipo de fenómenos de transporte. Así, varios mecanismos de transporte han sido definidos, entre ellos: la difusión *molecular* en un volumen de gas o en un volumen líquido; la difusión de *Knudsen* dentro de poros, difusión en fase sólida y difusión dentro de poros de tamaño molecular. La forma más popular de modelar la transferencia de masa ha utilizado la ley de *Fick*. Esta establece que el flujo molar difusivo de materia es directamente proporcional al gradiente de concentración y a la difusividad. Sus limitaciones han sido ampliamente reconocidas cuando se trata especialmente de mezclas multicomponentes, cuando hay presencia de campos de fuerzas externas (eléctricos, gradientes de presión etc...), y cuando las mezclas son no ideales. A pesar de esto, la formulación de *Fick* se ha convertido en la principal herramienta para afrontar los problemas de transferencia de materia en el diseño de equipos y en el modelamiento por parte de los ingenieros químicos. Esto debido principalmente: al fácil manejo matemático de las ecuaciones, por ser los flujos molares explícitos, y a la ausencia de modelos termodinámicos en su formulación.

Gracias al reconocimiento de las limitaciones de la ley de *Fick* y a la necesidad de tener una formulación más generalizada que pueda explicar fenómenos tales como la difusión osmótica, la difusión de barrera, la difusión inversa, el efecto de la interacción en la transferencia de masa multicomponente y que tenga en cuenta los cuerpos de fuerza externos, surge la formulación de *Maxwell-Stefan* (MS) para la transferencia de masa. Los conceptos generales de esta formulación fueron expuestos hace más de un siglo por *James Clerk Maxwell* (1866) para una mezcla binaria sobre las bases de la teoría cinética y posteriormente por *Josef Stefan* (1871), quien extendió el análisis a una mezcla de  $n$  componentes reconociendo la complejidad del trabajo desarrollado por su antecesor. En la actualidad, gracias al avance tecnológico computacional, la teoría de MS se ha convertido en una de las herramientas más utilizadas en el fenómeno de transferencia de masa llegando a desplazar la teoría de *Fick*. A pesar de su complejidad, la cual se compensa por el nivel de confiabilidad de los resultados obtenidos, la formulación de MS ha encontrado gran utilidad en la simulación de procesos tales como la destilación multicomponente, destilación azeotrópica, destilación reactiva, en procesos asociados con membranas, con catalizadores macro y microporosos y en sistemas iónicos.

En este capítulo se exponen y analizan comparativamente algunos casos representados mediante los modelos de *Fick* y de MS con el fin de dejar al descubierto las ventajas, inconvenientes y limitaciones de cada una de estas teorías.

## 1.1 Formulación de Fick y Maxwell-Stefan para la transferencia de masa

La ley de *Fick* para la transferencia de masa plantea una relación lineal entre el flujo molar difusivo con respecto a la velocidad molar promedio de la mezcla,  $J_i$ , y el gradiente de composición,  $\nabla x_i$ , de la siguiente forma:

$$J_i = C_i(v_i - v) = -C_i D_i \nabla x_i \quad (1-1)$$

Donde, para la especie  $i$ ,  $C_i$  se refiere a su concentración,  $v_i$  a su velocidad,  $D_i$  a su difusividad (que representa la facilidad de transporte molecular de una especie química con respecto a otra),  $\nabla x_i$  a su gradiente de composición y  $v$  a la velocidad molar promedio de la mezcla.

Se puede establecer el flujo molar  $N_i$  con respecto a una coordenada estacionaria, que es la forma más útil desde el punto de vista de la ingeniería, como el resultado de sumar dos contribuciones: la difusiva  $J_i$  y la convectiva  $x_i N_i$ ; según la expresión:

$$N_i = C_i v_i = J_i + x_i N_i \quad (1-2)$$

$$N_i = \sum_i^n N_i \quad (1-3)$$

Reemplazando el flujo difusivo, la ecuación (1-2) queda finalmente:

$$N_i = -C_i D_i \nabla x_i + x_i N_i \quad (1-4)$$

Esta ecuación representa la ley de *Fick* para la transferencia de masa. Sin embargo, esta sólo es válida confiablemente cuando en un sistema se cumplen una o varias de las siguientes características:

- Mezclas binarias.
- Difusión de una especie diluida en una mezcla multicomponente.
- Ausencia de fuerzas externas como electrostáticas, centrífugas, etc.

Para obtener las ecuaciones de MS se analizará la difusión de una mezcla binaria que corresponde al caso más sencillo. Las especies se denominarán como especie 1 y 2. El efecto del movimiento relativo se debe a la fuerza neta ejercida sobre cada una de las especies. Para considerar entonces las fuerzas se analizará un volumen de control con un camino de difusión  $dz$  en el eje  $z$  y un área transversal unitaria como se muestra en la Figura 1-1:

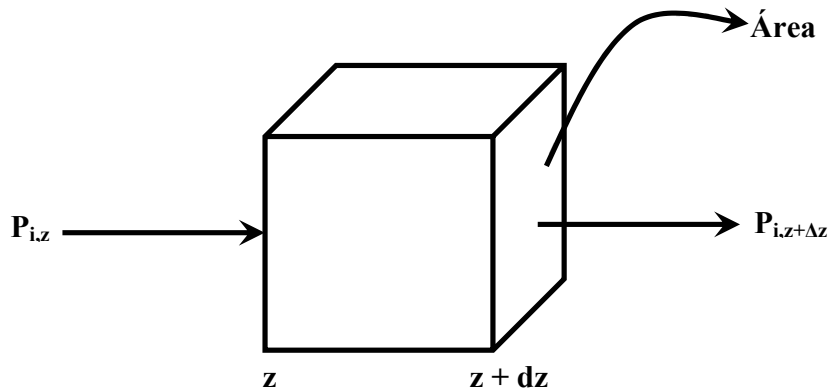


Figura 1-1: Volumen de control donde se llevará a cabo la difusión de la mezcla.

Así se tiene una variación de la presión igual a  $-dp_i$  en el camino difusional  $dz$  (ya que para que exista un flujo difusional en la dirección que aumenta  $z$  la presión será mayor en la cara ubicada  $z$  y menor en la cara  $z+dz$ ). Se define entonces la fuerza por unidad de volumen como  $-dp_i/dz$  y transformando este término como fuerza por unidad de molar de la especie  $i$  se tiene que:  $-C_i^{-1} dp_i/dz$ . De la ley de los gases ideales:

$$-\frac{RT}{p_i} \frac{dp_i}{dz} = -RT \frac{d \ln p_i}{dz} \quad (1-5)$$

La anterior ecuación expresada en términos del potencial químico representa, finalmente, la fuerza actuando por mol del componente  $i$ :

$$-RT \frac{d \ln p_i}{dz} = -\frac{d\mu_i}{dz} \quad (1-6)$$

Esta fuerza sobre cada una de las especies debe ser balanceada por la fricción entre las especies 1 y 2 en la mezcla binaria. Así, el balance de fuerzas para la especie 1 adquiere la forma:

$$-\frac{d\mu_1}{dz} = \frac{RT}{D} x_2 (v_1 - v_2) \quad (1-7)$$

La ecuación anterior deja claro que la fricción es directamente proporcional a la diferencia de velocidades entre las especies 1 y 2,  $(v_1 - v_2)$ , y a la concentración de la mezcla representada en este caso por la composición de la especie 2,  $x_2$  y el término  $RT/D$  que representa el coeficiente de arrastre. De esta forma la difusividad de MS,  $D$ , toma como significado físico el inverso del coeficiente de arrastre diferenciándose de la difusividad de Fick que no tiene un significado físico bien establecido debido a que este término soporta propiedades termodinámicas del sistema como se mostrará más adelante.

Ahora multiplicando la ecuación (1-7) por el factor  $x_1/RT$ , y recordando la definición del flujo molar  $N_i=C_i x_i v_i$ , la ecuación resultante es:

$$-\frac{x_1}{RT} \frac{d\mu_1}{dz} = \frac{x_1 x_2 v_1 - x_1 x_2 v_2}{D} = \frac{N_1 x_2 - N_2 x_1}{C_i D} \quad (1-8)$$

Cuya generalización en forma vectorial es:

$$-\frac{x_1}{RT} \nabla_{T,p} \mu_1 = \frac{N_1 x_2 - N_2 x_1}{C_i D} \quad (1-9)$$

Para mezclas fluidas no ideales las actividades de los componentes pueden ser introducidas en el término de la izquierda para tener en cuenta la desviación de la idealidad:

$$-\frac{x_1}{RT} \nabla_{T,p} \mu_1 = -\left(1 + x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1}\right) \nabla x_1 = -\Gamma \nabla x_1 \quad (1-10)$$

El factor termodinámico  $\Gamma$  representa entonces el grado de no idealidad del sistema en cuestión. Así para mezclas altamente no ideales el factor  $\Gamma$  usualmente es una función fuerte de la composición tomando valores cercanos a cero cuando las mezclas presentan puntos críticos como separación de fases en una mezcla líquida (por ejemplo el caso de la mezcla metanol-hexano (Krishna & Wesselingh, 1997)).

Ahora se hará una breve comparación entre la formulación de MS y de *Fick* para establecer las principales diferencias, teniendo en cuenta que se está tratando una mezcla binaria como modelo para la cual la ley de *Fick* se comporta adecuadamente. Así se combinarán la ecuación (1-2) referenciada al componente 1 con la siguiente que se obtiene de igualar la ecuación (1-9) con la (1-10):

$$\frac{N_1 x_2 - N_2 x_1}{C_i D} = -\Gamma \nabla x_1 \quad (1-11)$$

Reemplazando en la anterior ecuación  $x_2=1-x_1$  y  $N_i=N_1+N_2$ , se obtiene:

$$N_1 - x_1 N_i = -C_i D \Gamma \nabla x_1 \quad (1-12)$$

Finalmente:

$$J_1 = -C_i D \Gamma \nabla x_1 \quad (1-13)$$

Comparando con la ley de *Fick*:

$$J_1 = -C_i D \nabla x_1 \quad (1-14)$$

Se aprecia de las ecuaciones (1-13) y (1-14) que el producto entre la difusividad de MS,  $\bar{D}$ , y el factor termodinámico,  $\Gamma$ , es igual a la difusividad de Fick,  $D$ :

$$\bar{D}\Gamma = D \quad (1-15)$$

Para mezclas gaseosas a bajas presiones y mezclas líquidas ideales  $\Gamma = 1$ , y la difusividad de MS es igual a la difusividad de Fick. La difusividad de MS no es una función fuerte de la composición de la mezcla ya que esa dependencia la soporta el factor termodinámico  $\Gamma$ . Para el caso de la difusividad de Fick los efectos de arrastre y los efectos de la no idealidad termodinámica están integrados en ese término, lo que hace más compleja su interpretación física.

La verificación experimental de lo anteriormente mencionado se llevó a cabo para una mezcla binaria formada por metanol y n-hexano (Krishna & Wesselingh, 1997). En la Figura 1-2 se grafican las difusividades de MS y Fick, y el factor termodinámico contra la fracción molar de metanol. Se puede apreciar la similitud del perfil del factor termodinámico y de la difusividad de Fick, además de la ligera dependencia de la difusividad de MS con respecto a la composición.

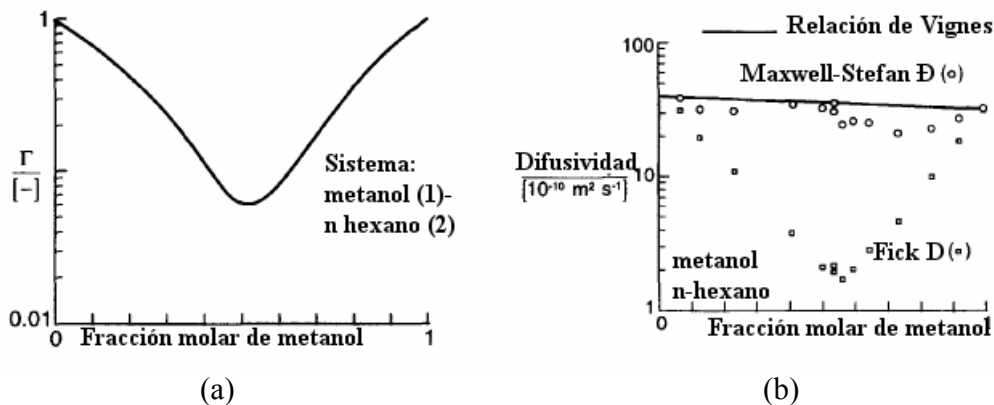


Figura 1-2: Dependencia de la difusividad de MS, ( $\bar{D}$ ), de Fick, ( $D$ ) y del factor termodinámico con respecto a la fracción molar de metanol para la mezcla metanol (1) - n hexano (2) (Krishna & Wesselingh, 1997)

La línea continua que aparece en la Figura 1-2.b se refiere a una relación empírica proporcionada por Vignes (Krishna & Wesselingh, 1997) que tiene la forma:

$$\bar{D} = \left( \bar{D}_{x_1 \rightarrow 1} \right)^{x_1} \left( \bar{D}_{x_1 \rightarrow 0} \right)^{1-x_1} \quad (1-16)$$

Donde las difusividades  $\bar{D}_{x_1 \rightarrow 1}$  y  $\bar{D}_{x_1 \rightarrow 0}$  se refieren a difusividades a dilución infinita.

## 1.2 Generalización de la formulación de Maxwell- Stefan para la transferencia de masa en sistemas multicomponentes

Ahora que la formulación de MS para una mezcla binaria esta planteada, el análisis se extenderá a una mezcla de  $n$  componentes. Así la fuerza ejercida sobre la especie 1 es balanceada por la fricción entre esta especie y cada una de las otras especies que componen la mezcla. Por lo tanto, la extensión para mezclas multicomponentes de las ecuaciones de MS resultan:

$$-\frac{d\mu_1}{dz} = RTx_2 \frac{(v_1 - v_2)}{D_{12}} + RTx_3 \frac{(v_1 - v_3)}{D_{13}} + RTx_4 \frac{(v_1 - v_4)}{D_{14}} + \dots RTx_n \frac{(v_1 - v_n)}{D_{1n}} \quad (1-17)$$

Los términos de la derecha representan las interacciones entre las especies 1-2, 1-3, 1-4 etc... La anterior ecuación se puede generalizar como:

$$-\nabla_{T,P}\mu_i = RT \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j (v_i - v_j)}{D_{ij}} \quad (1-18)$$

Al igual que con el caso binario, después de multiplicar la ecuación (1-18) por el factor  $x_i/RT$  e introduciendo la definición de los flujos molares, análoga a la ecuación (1-9), se obtiene la siguiente ecuación:

$$-\frac{x_i}{RT} \nabla_{T,P}\mu_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j N_i - x_i N_j}{C_i D_{ij}} \quad (1-19)$$

O en término de los flujos difusivos  $J_j$ :

$$-\frac{x_i}{RT} \nabla_{T,P}\mu_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j J_i - x_i J_j}{C_i D_{ij}} \quad (1-20)$$

Que representa finalmente la formulación de MS para la transferencia de masa en una mezcla multicomponente.

## 1.3 Ley generalizada de Fick

Es de gran utilidad expresar el término izquierdo de la ecuación (1-19) en función del gradiente de composición y los factores termodinámicos en forma matricial, de forma similar a la ecuación (1-10):

$$-\frac{x_i}{RT} \nabla_{T,P} \mu_i = \sum_{j=1}^{n-1} \Gamma_{ij} \nabla x_j \quad (1-21)$$

Donde:

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \quad (1-22)$$

Igualando las ecuaciones (1-20) y (1-21) se tiene:

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j J_i - x_i J_j}{C_t D_{ij}} = - \sum_{j=1}^{n-1} \Gamma_{ij} \nabla x_j \quad (1-23)$$

La ecuación (1-23) expresada para un sistema de tres componentes,  $n = 3$ , e igualando  $\nabla x_j = dx_j/dz$ , ya que la difusión es unidimensional, toma la siguiente forma:

$$\frac{x_2 J_1 - x_1 J_2}{C_t D_{12}} + \frac{x_3 J_1 - x_1 J_3}{C_t D_{13}} = - \left( \Gamma_{11} \frac{dx_1}{dz} + \Gamma_{12} \frac{dx_2}{dz} \right) \quad (1-24.a)$$

$$\frac{x_1 J_2 - x_2 J_1}{C_t D_{12}} + \frac{x_3 J_2 - x_2 J_3}{C_t D_{23}} = - \left( \Gamma_{21} \frac{dx_1}{dz} + \Gamma_{12} \frac{dx_2}{dz} \right) \quad (1-24.b)$$

Escribiendo las anteriores ecuaciones en forma matricial, reemplazando a  $J_3 = -J_1 - J_2$  y agrupando los términos para  $J_1$  y  $J_2$  tenemos:

$$\begin{bmatrix} \frac{x_2}{D_{12}} + \frac{x_3}{D_{13}} + \frac{x_1}{D_{13}} & -\frac{x_1}{D_{12}} + \frac{x_1}{D_{13}} \\ -\frac{x_2}{D_{21}} + \frac{x_2}{D_{23}} & \frac{x_1}{D_{21}} + \frac{x_3}{D_{23}} + \frac{x_2}{D_{23}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \end{bmatrix} = [\Gamma] \left( \frac{dX}{dt} \right) - C_t \quad (1-24.c)$$

Según la estructura de la ecuación anterior se define una nueva matriz  $B$  que definiremos como:

$$B = \begin{bmatrix} \frac{x_2}{D_{12}} + \frac{x_3}{D_{13}} + \frac{x_1}{D_{13}} & -\frac{x_1}{D_{12}} + \frac{x_1}{D_{13}} \\ -\frac{x_2}{D_{21}} + \frac{x_2}{D_{23}} & \frac{x_1}{D_{21}} + \frac{x_3}{D_{23}} + \frac{x_2}{D_{23}} \end{bmatrix} \quad (1-24.d)$$

Si generalizamos el cálculo de los elementos de la matriz  $B$  para  $n$  componentes se tiene:

$$B_{ii} = \frac{x_i}{D_{in}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{x_k}{D_{ik}}$$

$$B_{ij} = -x_i \left( \frac{1}{D_{ij}} - \frac{1}{D_{in}} \right)$$
(1-25)

Se obtiene finalmente:

$$-C_t [\Gamma] [\nabla x] = [B] (J)$$
(1-26)

Despejando a  $(J)$ :

$$(J) = -C_t [B]^{-1} [\Gamma] (\nabla x)$$
(1-27)

El vector  $J$  es el vector columna de los flujos difusivos y la matriz  $B$  es la que contiene las difusividades de MS.

Por analogía con la ley de *Fick* y en forma similar del caso binario:

$$[D] = [B]^{-1} [\Gamma]$$
(1-28)

Para difusión multicomponente la interpretación física de los elementos de la matriz  $D$  no está bien definida. Situación contraria a lo que sucede con las difusividades de MS, porque los efectos de arrastre difusional y las no idealidades termodinámicas se encuentran desacopladas en las matrices  $B$  y  $\Gamma$  respectivamente.

Finalmente se obtiene la generalización a la ley de *Fick*, según los tratamientos anteriores, siendo apropiada para mezclas multicomponentes:

$$(J) = -C_t [D] (\nabla x)$$
(1-29)

## 1.4 Algunos casos experimentales

### 1.4.1 Mezcla gaseosa ternaria ideal

Duncan y Toor (1962) llevaron a cabo un experimento con el propósito de comprobar los extraños fenómenos difusivos (difusión de barrera, osmótica e inversa) definidos por Toor (1957), y para ello utilizaron una mezcla ternaria en condiciones ideales,  $T=298$  K y  $P = 100$  kPa. El aparato del experimento consistía de dos especies de bombillas que se encontraban unidas por un pequeño capilar de diámetro de aproximadamente 1 mm y 86 mm de longitud que proporcionaba el camino difusivo para las especies. En la bombilla A (Figura 1.3) se encuentran, en cantidades casi equimolares, el  $N_2$  y el  $H_2$ ,

$x_{N_2}=0.46$  y  $x_{H_2}=0.54$ . En la bombilla B se tenían composiciones molares de  $N_2$  y  $CO_2$ ,  $x_{N_2}=0.52$  y  $x_{CO_2}=0.48$ . Se espera que el  $H_2$  se difunda desde la bombilla A hasta la bombilla B hasta lograr que entre ambas bombillas no existiera un gradiente de concentración y por lo tanto ambas bombillas tuviesen la misma composición de  $H_2$ . Así la bombilla A disminuiría su concentración, mientras que la B aumentaría, una situación similar ocurriría con el  $CO_2$  pero transfiriéndose de la bombilla B a la A. Con el  $N_2$  se espera que la difusión no fuese tan significativa debido a que no existe un gradiente lo suficientemente grande.

Sin embargo algunos extraños procesos difusivos se llevaron a cabo hasta lograr la misma composición en ambas bombillas.

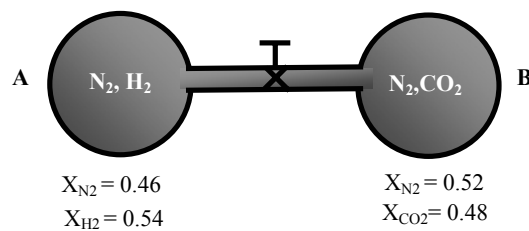


Figura 1-3: Representación del aparato utilizado por Duncan y Toor (1962)

El experimento se llevó a cabo, y en un tiempo  $t = 0$  se abrió una llave que es el obstáculo entre los dos compartimentos y evidentemente el  $H_2$  y el  $CO_2$  son sometidos a los procesos difusivos que se esperan sustentados en la ley de *Fick* (Figura 1-4.b). Sin embargo, el  $N_2$  afrontó fenómenos difusivos “extraños” (Figura 1-4.a)). En un comienzo se esperaba que se presentara una pequeña difusión debido a la existencia de un gradiente pequeño, pero la difusión del  $N_2$  superó los límites esperados ya que a pesar de lograr un equilibrio entre los dos compartimentos, como lo muestra el perfil de composición contra el tiempo, el  $N_2$  siguió difundiéndose desde la bombilla B hasta la bombilla A en contra de su gradiente de composición llegando hasta un tiempo  $t_1$ , donde a pesar de la existencia de un importante gradiente de concentración el  $N_2$  no se difundía. A partir del tiempo  $t_2$  el  $N_2$  presentó un comportamiento “normal” de acuerdo a lo que postula la Ley de *Fick*, porque la composición del  $N_2$  en la bombilla B aumenta y en la bombilla A disminuye hasta alcanzar la composición de equilibrio en ambos recipientes.

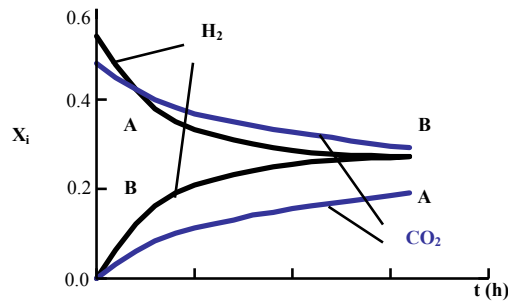
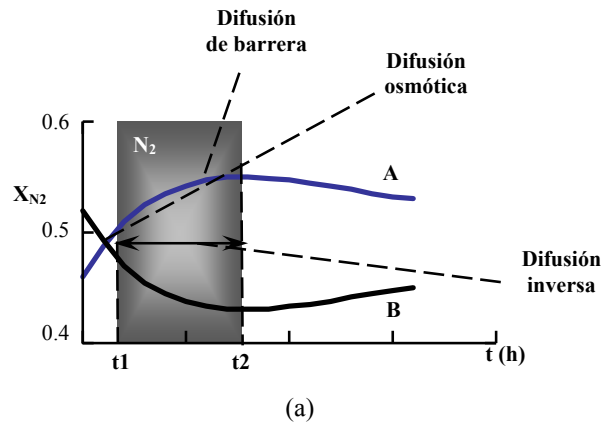


Figura 1-4: Perfil de composiciones contra el tiempo para los compartimientos del experimento de Duncan y Toor (1962)

Estos “extraños” fenómenos tienen ya unas denominaciones que fueron dadas por Toor en 1957:

- *Difusión osmótica*: Esta se manifiesta cuando a pesar de la ausencia de un gradiente de potencial químico, que en este caso es el gradiente de concentración, un componente se difunde. Para el presente caso de la mezcla gaseosa ternaria, esta se manifiesta cuando los perfiles para cada una de las bombillas se cruzan anulándose el gradiente de fuerza motriz para el  $N_2$  (Figura 1-4.a). A pesar de esto el  $N_2$  se difunde desde la bombilla B a la A, por lo tanto se tiene:

$$\nabla x_{N_2} = 0 \text{ y } J_{N_2} \neq 0 \quad (1-30)$$

Esto no puede ser predicho por la ley de *Fick* ya que implicaría que la difusividad de *Fick* tuviese valores muy grandes para que el flujo másico del  $N_2$  no se anulara,  $D_{N_2} \rightarrow \infty$ .

- *Difusión inversa:* Esta se presenta cuando se tiene un gradiente de potencial químico que en principio orientaría la dirección de la difusión del componente en cuestión. Pero el componente en realidad se difunde en contra de su gradiente de potencial químico. En el experimento de Duncan y Toor se presenta este fenómeno durante un largo periodo que, en la Figura 1-4.a, se encuentra señalado por la sección de color gris. Esto implicaría entonces:

$$\frac{J_{N_2}}{-\nabla x_2} < 0 \quad (1-31)$$

Cuando la anterior razón se aplica a la ley de *Fick* se deduce que solo tendría sentido si los valores de las difusividades fuesen negativos y esto no es posible cuando se trabaja con la difusividad efectiva para la ley de *Fick* en sistemas multicomponentes.

- *Difusión de barrera:* Sucede cuando a pesar de la existencia de un gradiente importante de potencial químico el componente no se difunde. En el caso de la mezcla gaseosa ideal ternaria se manifiesta este fenómeno cuando se presenta el máximo y el mínimo en los perfiles de composición con respecto al tiempo para el  $N_2$  en cada una de las bombillas. Esto representa:

$$\nabla x_{N_2} \neq 0 \text{ y } J_{N_2} = 0 \quad (1-32)$$

Si se utiliza la ley de *Fick* con las anteriores condiciones implicaría que el valor de la difusividad para el componente fuera igual a cero,  $D_{N_2}=0$ . Lo que se interpretaría como una ausencia absoluta de movimiento molecular de una especie química dentro de otra, situación que no es real.

En destilación multicomponente es común el fenómeno del acoplamiento difusional, que origina los “extraños” fenómenos de transporte mencionados anteriormente. Gorak (1991) proporcionó datos de una columna de destilación empacada para el sistema metanol(1)-isopropanol(2)-agua(3), donde se aprecia claramente el extraño comportamiento del isopropanol, a largo de la altura de la columna empacada (Figura 1-5), ya que presenta los fenómenos difusivos expuestos anteriormente.

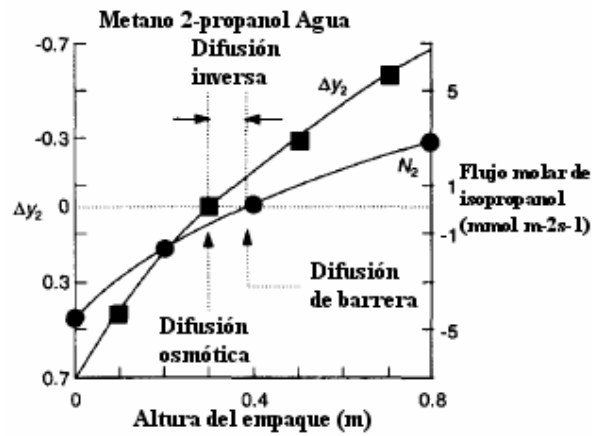


Figura 1-5: Gradiente de composición y flujo molar para el isopropanol(2) contra la altura del empaque de la columna de destilación. (Krishna & Wesselingh, 1997)

La Figura 1-6 compara los fenómenos difusivos cuando se trata de mezclas binarias o ternarias. Se puede apreciar que cuando se tiene una mezcla binaria la difusión es satisfactoriamente predicha por la Ley de Fick ya que el flujo difusivo tiene la dirección contraria al gradiente de composición. Para una mezcla ternaria se aprecia que la transferencia osmótica, de barrera e inversa ocurren obedeciendo a las condiciones (1-31, 1-32 y 1-33) como se ve claramente en la Figura 1-6:

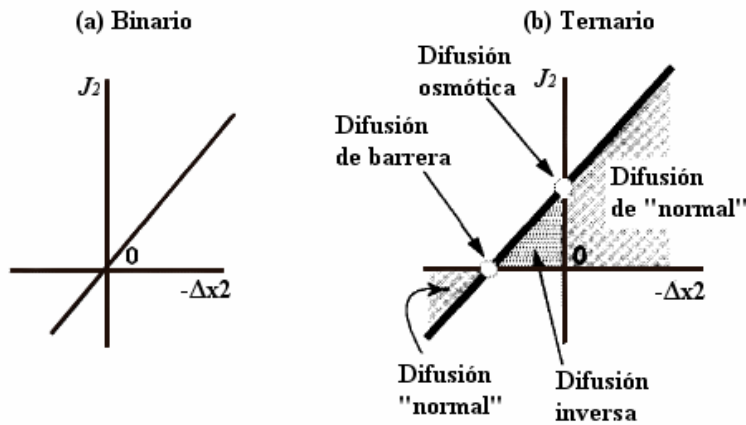


Figura 1-6: Flujo difusivo como función del gradiente de composición para una mezcla binaria y ternaria (Krishna & Wesselingh, 1997)

Es evidente que situaciones como las anteriormente expuestas no son predichas por la ley de Fick para un sistema ternario y por lo tanto queda limitado a la predicción de la difusión para una mezcla binaria debido a la predicción del comportamiento “normal” difusivo.

Ahora recurriremos a la formulación de MS y a la ley generalizada de *Fick* para tratar de explicar los fenómenos de difusión osmótica, inversa y de barrera de una forma mas clara superando así las restricciones que presenta la ley de *Fick*. Cuando se tratan con mezclas gaseosas ideales la matriz de factor termodinámico  $\Gamma$  es igual a la matriz identidad  $I$ , por lo tanto la formulación de MS se simplifica a:

$$-\nabla x_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j N_i - x_i N_j}{C_t D_{ij}} \quad i = 1, 2, 3 \dots n \quad (1-33)$$

Para la mezcla ternaria en cuestión,  $H_2(1)$ ,  $N_2(2)$  y  $CO_2(3)$ , las difusividades binarias de MS fueron determinadas a partir de la teoría cinética de los gases (Krishna & Wesselingh, 1997):

$$\begin{aligned} D_{12} &= 8.33 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} \\ D_{13} &= 6.80 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} \\ D_{23} &= 1.68 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} \end{aligned}$$

Las composiciones, después de varias horas cuando se ha llegado al equilibrio y no se lleva a cabo ningún tipo de difusión por parte de ninguno de los componentes, son:

$$\begin{aligned} x_1 &= 0.27 \\ x_2 &= 0.49 \\ x_3 &= 0.24 \end{aligned}$$

Estos valores serán útiles para estimar los elementos de la matriz  $B$  por medio de la ecuación (1-24.d):

$$B = \begin{bmatrix} 0.134 \times 10^5 & 0.007 \times 10^5 \\ 0.237 \times 10^5 & 0.476 \times 10^5 \end{bmatrix} \quad (1-34)$$

Ahora se calcula las difusividades efectivas de *Fick*. La matriz resultante es:

$$B^{-1} = D = \begin{bmatrix} 7.68 \times 10^{-5} & -0.11 \times 10^{-5} \\ -3.832 \times 10^{-5} & 2.16 \times 10^{-5} \end{bmatrix} \quad (1-35)$$

Si recurrimos a la notación de la generalización de la ley de *Fick*, en forma matricial, ecuación (1-29), tenemos:

$$\begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \end{bmatrix} = -C_t \begin{bmatrix} 7.68 \times 10^{-5} & -0.11 \times 10^{-5} \\ -3.832 \times 10^{-5} & 2.16 \times 10^{-5} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \nabla x_1 \\ \nabla x_2 \end{bmatrix} \quad (1-36)$$

Con la anterior expresión podemos observar que el flujo difusivo del  $N_2$ ,  $J_2$ , depende tanto de su gradiente de composición como del gradiente de composición del  $H_2$ ,  $\nabla x_1$ , tal como se muestra a continuación:

$$J_2 = -C_t \left( -3.832 \times 10^{-5} \nabla x_1 + 2.16 \times 10^{-5} \nabla x_2 \right) \quad (1-37)$$

Si definimos el gradiente de concentración como la diferencia entre la composición de equilibrio y la composición inicial en el compartimiento **A** de la Figura 1-3, se tiene para un tiempo  $t=t_1$ :

$$\nabla x_2 \approx 0 \quad \text{y además si aproximamos el } \nabla x_1 = \frac{\partial x_1}{\partial l} \approx \frac{\Delta x_1}{l}$$

$$\text{y } \Delta x_1 = -0.27$$

Entonces la ecuación para el flujo difusivo para el  $N_2$  (2) finalmente queda:

$$J_2 = -\frac{C_t}{l} \left( -3.832 \times 10^{-5} \Delta x_1 \right) \quad (1-38)$$

Por lo tanto a pesar de que no exista un gradiente de composición para el  $N_2$  este se puede difundir gracias al acoplamiento difusivo de los otros componentes, como en este caso del  $H_2$ , generándose un flujo neto desde el compartimiento **B** al **A**.

Entre el tiempo  $t_1 < t < t_2$  se presenta el fenómeno de difusión inversa ya mencionado. En este intervalo de tiempo, la difusión del  $N_2$  es principalmente influenciada por los gradientes de composición del  $H_2$  (Figura 1-7), que en este intervalo de tiempo son mayores comparados con el del mismo, y por el arrastre friccional del  $CO_2$  sobre el  $H_2$  debido a que es el componente mas pesado de la mezcla. De esta forma se origina un flujo difusivo neto del  $N_2$  en dirección contraria a su gradiente de composición.

$$J_2 = -C_t \left( -3.832 \times 10^{-5} \Delta x_1 + 2.16 \times 10^{-5} \Delta x_2 \right)$$

$$\Delta x_1 > \Delta x_2 \quad (1-39)$$

Para el tiempo igual a  $t_2$  se presenta la difusión de barrera para el  $N_2$  y en la Figura 1-7 es claro que a pesar de la existencia de un gradiente de composición el flujo difusivo del  $N_2$  es cero. Esto es debido a las interacciones en la transferencia de materia ya que durante la transición entre la difusión inversa y la difusión normal el valor de la difusión pasa por cero. La interacción se muestra mediante la siguiente ecuación:

$$J_2 = -C_t \left( -3.832 \times 10^{-5} \nabla x_1 + 2.16 \times 10^{-5} \nabla x_2 \right) = 0 \quad (1-40)$$

Para que el flujo difusivo sea cero el término entre paréntesis debe ser cero y esto sencillamente se reduce a encontrar los valores de los gradientes que lo anulan. Esto desde el punto de vista matemático representaría infinitas combinaciones de gradientes.

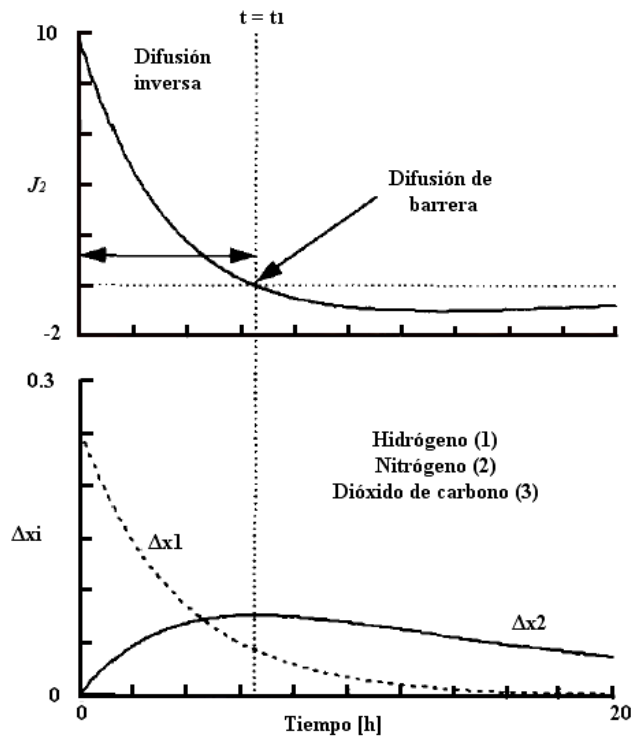


Figura 1-7: Flujo difusivo de  $N_2$  y gradientes de composición para el  $H_2$  y el  $N_2$  como función del tiempo (Krishna & Wesselingh, 1997)

A partir del  $t_2$  se presenta fenómenos difusivos que se describen con la ley de *Fick*. Como se ve en la Figura 1-4, la composición en el compartimento **A** decrece y en el **B** aumenta hasta llegar a la composición de equilibrio que deberá ser igual para todo el sistema.

### 1.4.2 Mezclas ternarias no ideales

Se considerara la difusión en un sistema líquido ternario conformado por: acetona (1), benceno (2) y tetracloruro de carbono (3); a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Se tienen las siguientes composiciones y difusividades:

$$\begin{array}{ll}
 x_1 = 0.35 & D_{12} = 3.4 \times 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s} \\
 x_2 = 0.35 & D_{13} = 2.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s} \\
 x_3 = 0.3 & D_{23} = 1.7 \times 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}
 \end{array}$$

Con estos valores se calcularán las matrices  $B$  y  $\Gamma$  para ejemplificar el grado de influencia de una especie con respecto a otra en el fenómeno difusivo:

$$B = \begin{bmatrix} 0.363 \times 10^9 & -0.0036 \times 10^9 \\ 0.107 \times 10^9 & 0.495 \times 10^9 \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \Gamma = \begin{bmatrix} 0.69 & -0.13 \\ 0.07 & 1.05 \end{bmatrix}$$

La matriz de difusividades queda entonces:

$$D = \begin{bmatrix} 1.92 \times 10^{-9} & -0.59 \times 10^{-9} \\ -0.28 \times 10^{-9} & 2.25 \times 10^{-9} \end{bmatrix}$$

Finalmente se obtiene la expresión para el cálculo del flujo difusivo como función del gradiente de fuerzas guías:

$$\begin{pmatrix} J_1 \\ J_2 \end{pmatrix} = -C_i \begin{bmatrix} 1.92 \times 10^{-9} & -0.59 \times 10^{-9} \\ -0.28 \times 10^{-9} & 2.25 \times 10^{-9} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \nabla x_1 \\ \nabla x_2 \end{pmatrix} \quad (1-41)$$

De la anterior ecuación matricial se puede observar la evidente influencia del gradiente de concentración de la especie 2 sobre el flujo difusivo del componente 1. Este acoplamiento se debe a la no idealidad del sistema, y a las diferencias entre las difusividades de MS (que representan las diferencias entre el arrastre friccional de un componente con respecto a otro).

En las mezclas líquidas no ideales, la difusividad de *Fick*,  $D_i$ , además de ser una función fuerte de la composición, lo es también del gradiente de composición de las especies en la mezcla. La fuerte dependencia de la difusividad efectiva de *Fick* en mezclas ternarias no ideales se ha convertido en el fundamento de la comprensión de muchos procesos comerciales tales como el secado por aspersión de alimentos líquidos, como el caso del jugo de naranja en el que se pretende eliminar la mayor cantidad de agua posible mientras se retienen los componentes que le proporcionan el aroma de naranja.

### 1.4.3 Difusión en un sistema iónico

En el año de 1941, Vinograd y McBain investigaron experimentalmente la difusión de electrolitos en un sistema que consistía de dos compartimientos separados por una membrana sobre la cual se difundían los componentes asociados a la mezcla electrolítica como se representa en la Figura 1-8.

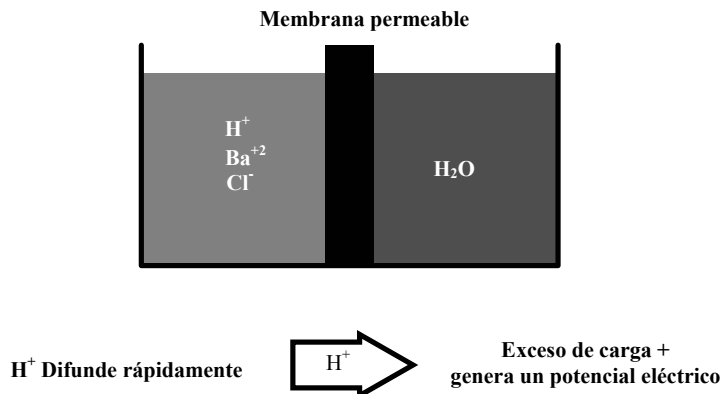


Figura 1-8: Esquema del experimento de Vinograd y McBain (1941)

En los instantes iniciales del fenómeno de transferencia de masa, el ión H<sup>+</sup> se difunde rápidamente del compartimiento de la solución electrolítica hacia el compartimiento del agua. Esta alta transferencia genera un exceso de carga positiva en el compartimiento derecho de la Figura 1-8, lo que induce un potencial eléctrico el cual actúa en la dirección de conservar la electro-neutralidad del sistema. Se genera entonces un empuje adicional sobre el ión Cl<sup>-</sup> hacia la derecha, lo que favorece su difusividad.

Si se analiza la Figura 1-9 se aprecia que a mayores valores de la raíz cuadrada de la razón de la concentración de H<sup>+</sup> y Ba<sup>+2</sup>,  $(C_{H^+}/C_{Ba^{+2}})^{1/2}$ , las difusividades efectivas de estas sustancias disminuyen debido al exceso de carga positiva en el compartimiento de la derecha, llegando a tener un valor nulo para la difusividad del Ba<sup>+2</sup> en un valor de la  $(C_{H^+}/C_{Ba^{+2}})^{1/2}$  de 2 y posteriormente tomar valores negativos.

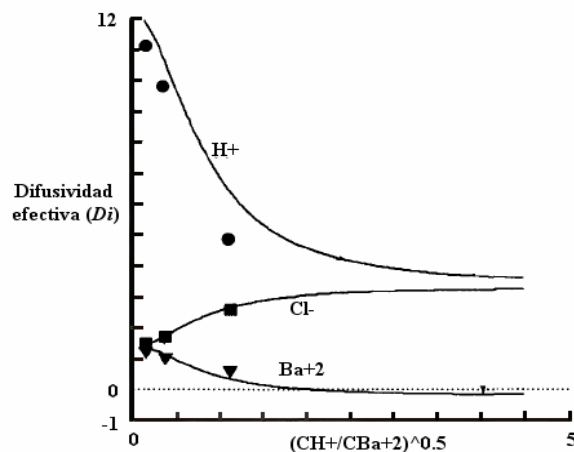


Figura 1-9: Difusividad efectiva de los iones Cl<sup>-</sup>(■), H<sup>+</sup>(●) y Ba<sup>+2</sup>(▼) como función de la raíz cuadrada de la razón de concentraciones entre el H<sup>+</sup> y Ba<sup>+2</sup> (Krishna & Wesselingh, 1997)

Este fenómeno, que es causado por la presencia de fuerzas externas que alteran la transferencia de materia de algunas especies, no es predicho por la formulación de *Fick*. Es necesario recurrir a la formulación de MS para predecir satisfactoriamente la influencia de las fuerzas externas en la transferencia de materia.

### 1.5 Comportamiento de las difusividades para el modelo de *Fick* y *Maxwell-Stefan*

El problema de la transferencia de masa multicomponente puede ser abordado con cualquiera de los modelos de *Fick* generalizado y MS. Generando cada uno de ellos igual grado de exactitud en los resultados, estos se pueden transformar mutuamente. Para un sistema de tres componentes las ecuaciones de *Fick* y MS son respectivamente:

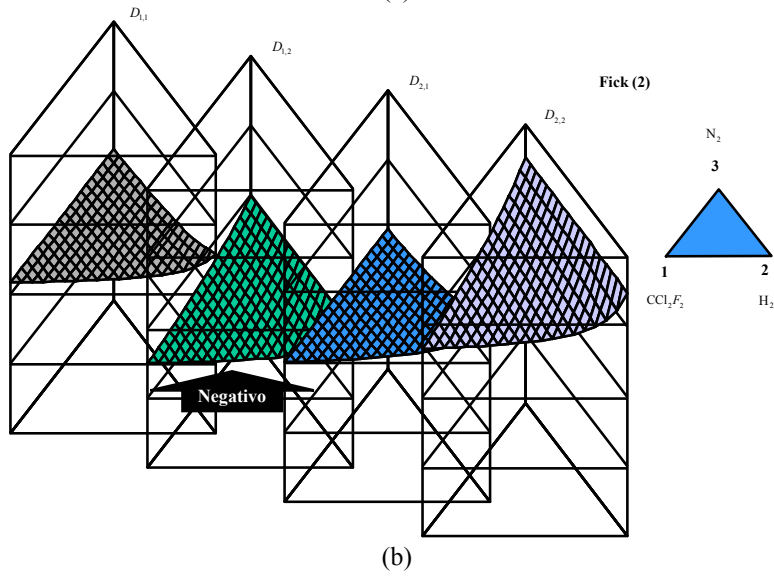
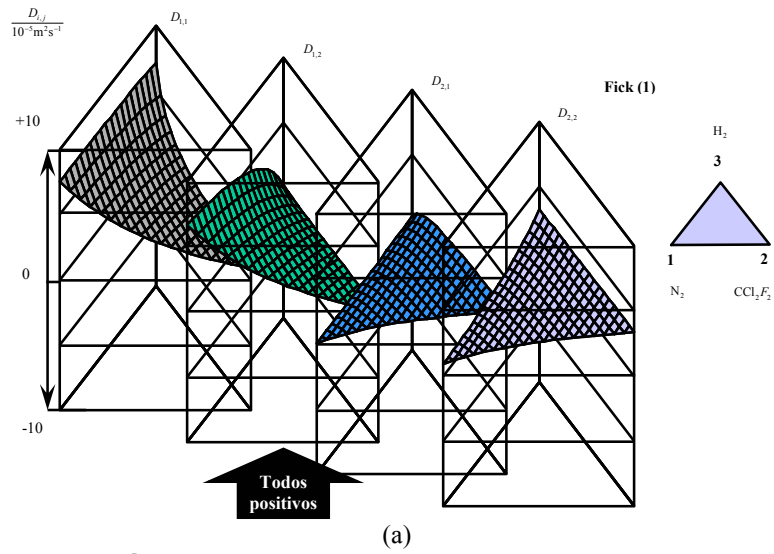
$$\begin{aligned} J_1 &= -CD_{11} \frac{dx_1}{dz} - CD_{12} \frac{dx_2}{dz} \\ J_2 &= -CD_{12} \frac{dx_1}{dz} - CD_{22} \frac{dx_2}{dz} \end{aligned} \quad (1-42)$$

$$\begin{aligned} -\frac{1}{RT} \frac{d\mu_1}{dz} &= x_2 \frac{(v_1 - v_2)}{D_{12}} + x_3 \frac{(v_1 - v_3)}{D_{13}} \\ -\frac{1}{RT} \frac{d\mu_2}{dz} &= x_1 \frac{(v_2 - v_1)}{D_{12}} + x_3 \frac{(v_2 - v_3)}{D_{13}} \end{aligned} \quad (1-43)$$

Se hará una comparación entre el comportamiento de los coeficientes difusivos de cada uno de los modelos. Se tratará una mezcla ideal de tres gases H<sub>2</sub>(1), N<sub>2</sub>(2) y CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(3) a 298 K y 100 kPa, y se graficarán cada uno de sus difusividades como función de la composición de la mezcla en un prisma. El valor de cada uno de los coeficientes estará representado por la distancia vertical desde un plano ubicado en la mitad de dicho prisma que se le asigna el valor de cero. La composición estará representada por un punto ubicado en el área triangular de la base. Cada una de las esquinas de este triángulo representa los componentes puros de la mezcla. Los dos componentes que se encuentran en la base del triángulo inferior son los componentes independientes y el otro componente es el dependiente.

#### 1.5.1 Difusividades de *Fick*

Para tener una idea mas clara del comportamiento de las difusividades de *Fick* se graficarán para el H<sub>2</sub>(1), N<sub>2</sub>(2) y CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(3), donde se rotarán los componentes independientes para apreciar como se modifica el comportamiento de las difusividades con respecto a dichos componentes:



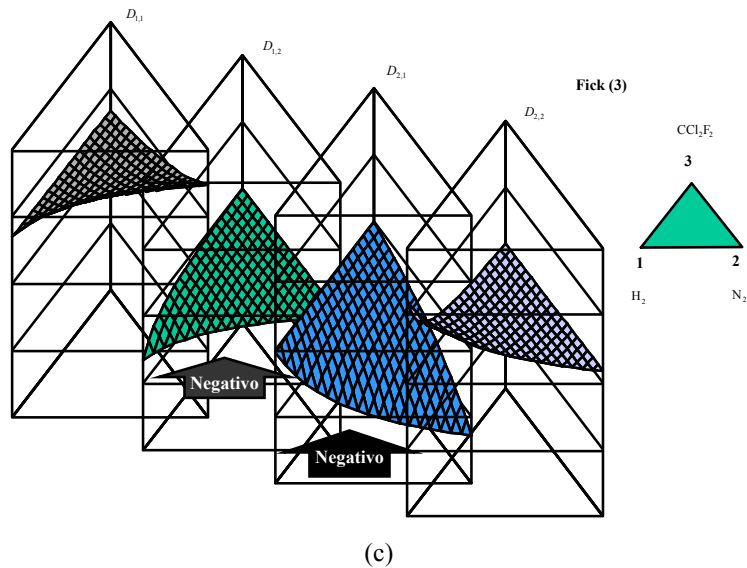


Figura 1-10: Difusividades de Fick.

En la Figura 1-10 se puede apreciar el complejo comportamiento de las difusividades de *Fick* con respecto a la composición y la selección de los componentes independientes. Para algunos casos el valor de las difusividades es positivo y con solo cambiar los componentes independientes los valores toman valores negativos, como en el caso de la difusividad  $D_{1,2}$  y  $D_{2,1}$ . Además es evidente la fuerte variación de las difusividades cuando se varían las composiciones. Esto se demuestra por la forma en que se extienden las superficies en el interior del prisma.

### 1.5.2 Difusividad de Maxwell-Stefan

La formulación de MS puede incluir fácilmente el efecto de los campos de fuerza externas y la no idealidad de las mezclas. El comportamiento de las difusividades de MS es muy simple como se observa en la Figura 1-11.

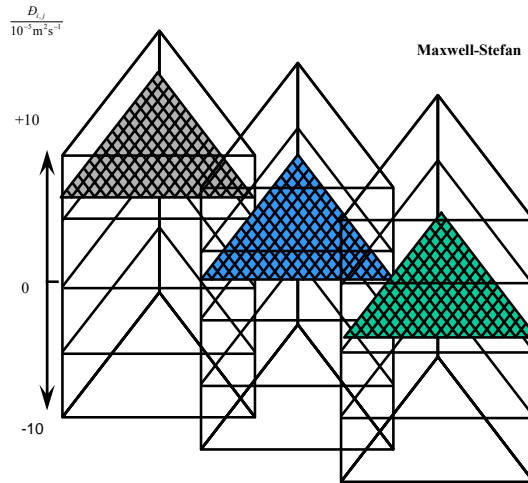


Figura 1-11: Difusividades de MS para el sistema  $N_2$ ,  $H_2$  y  $CCl_2F_2$ .

Las difusividades de MS presentan un comportamiento muy simple comparado con el de las de *Fick* manifestándose en la monotonía de las superficies que se describen en cada uno de los tres prismas. Esto se debe básicamente a que estas difusividades son independientes de la secuencia de los componentes independientes, de los gradientes de fuerzas motriz y de las composiciones. Además las difusividades de MS presentan una característica que hace necesario, para el sistema en cuestión, solo calcular tres difusividades ya que los coeficientes cruzados son iguales,  $D_{ij}=D_{ji}$ , característica que no poseen las difusividades de *Fick* y lo que hace necesario calcular para el presente sistema cuatro diferentes difusividades.

## 1.6 Conclusiones

A través de los años la transferencia de masa ha sido popularmente abordada por la ley de *Fick* pero ya se ha encontrado evidencia suficiente que permite establecer sus limitados alcances ya que no explica satisfactoriamente los fenómenos difusivos (transferencia osmótica, de barrera e inversa) cuando se presenta un acoplamiento de transferencia de masa multicomponente, además de que no tiene en cuenta la no idealidad de los sistemas de una forma tan clara y la influencia de fuerza externas que afecten la transferencia de materia. Por estos motivos surge el modelo de Maxwell-Stefan para la transferencia de de masa que además de tener en cuenta el acoplamiento de transferencia multicomponente, la no idealidad y la presencia de fuerzas externas, su difusividad soporta un significado físico que hace más comprensible el fenómeno de difusión debido al desacoplamiento del factor termodinámico ( $\Gamma$ ), además de un comportamiento muy simple con respecto a la selección de los componentes independientes y a la composición del sistema en cuestión. Por todas estas razones se utilizará el modelo de MS para la transferencia de masa en una mezcla multicomponente dadas sus generalidades, virtudes y su consecuente concordancia con el fenómeno de transferencia de materia.

## 1.7 Bibliografia

- [1] Kooijman, H.A. & Taylor, R.  
'Estimation of Diffusion Coefficients in Multicomponente Liquid System'.  
*Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1991, 1217 - 1222.
- [2] Krishna R.  
'A Generalized Film Model for Mass Transfer in Non-Ideal Mixtures'.  
*Chem. Eng. Sci.*, **32**, 1977, 659 - 667.
- [3] Krishna, R.  
'An Alternative Linearized Theory of Multicomponent Mass Transfer'.  
*Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1981, 222 - 224.
- [4] Krishna, R. & Wesselingh, J.A.  
'The Maxwell-Stefan Approach to Mass Transfer'.  
*Chem. Eng. Sci.*, **52**, 1997, 861 - 911.
- [5] Taylor, R. & Krishna, R.  
'Multicomponent Mass Transfer'.  
Wiley, 1993.
- [6] Wesselingh, J.A. & Krishna, R.  
'Mass Transfer in Multicomponente Mixtures'.  
Delf University Press, 2000.

# 2

***TRANSFERENCIA DE MASA Y ENERGÍA EN  
SISTEMAS MULTICOMPONENTES  
BIFÁSICOS***

---

## ***Resumen***

En este capítulo se estudia la transferencia simultánea de masa y energía en varios sistemas multicomponentes reactivos. Se aplica el modelo de película para transferencia en una interfase líquido-vapor usando las relaciones de Maxwell – Stefan (MS) y la ley de Fick con el propósito de comparar estos dos modelos. El sistema está conformado por dos películas (líquida y vapor) y una interfase en equilibrio. Solo en la fase líquida ocurre la reacción química. Mediante los perfiles de composiciones y temperatura a través de la película, obtenidos de la solución del modelo, se demuestran las diferencias que existen entre las dos teorías (Fick y MS). Finalmente, se resuelven varios problemas los cuales son del tipo general  $A+B \leftrightarrow C+D$ . La mayoría de ellos son casos hipotéticos, excepto el final que es la producción de Metil Tert-Butil Eter (MTBE). Se presenta el análisis general de grados de libertad y un algoritmo de solución del problema de transferencia simultánea de masa y energía a través de una interfase que, con algunas modificaciones, puede ser implementado a procesos de reacción – separación.

---

## ***Introducción***

Cuando un sistema cerrado está compuesto por dos o más sustancias cuyas concentraciones varían de un punto a otro este no se encuentra en equilibrio. Por tanto, existirá una tendencia natural a que la materia se traslade, disminuyendo la diferencia de concentración que existe dentro del sistema, alcanzándose el equilibrio después de un determinado tiempo. A este proceso se le conoce con el nombre de transferencia de masa.

Las aplicaciones más directas de los procesos de transferencia de masa se hallan íntimamente relacionadas con las operaciones de separación. Ellas se ven gobernadas principalmente por el transporte de materia de uno o varios componentes entre dos o más fases, que se han puesto en contacto para permitir el transporte de las distintas sustancias desde una fase hacia la otra.

Tradicionalmente, el transporte de materia ha sido dividido en dos tipos:

- Transferencia de masa molecular (difusional).
- Transferencia de masa convectiva (forzada o natural).

Cada uno de los anteriores es una contribución diferente al transporte de cada una de las sustancias en la mezcla, por tanto, es frecuente que los dos mecanismos actúen de forma simultánea en el sistema. Sin embargo, un mecanismo puede dominar el proceso de transferencia de manera que, en algunos casos, se podrían utilizar soluciones aproximadas en que intervenga solo la contribución dominante. Los procesos de transferencia anteriores son análogos a la transferencia de calor por conducción y convección, respectivamente.

El modelo convencional para la transferencia de masa de mezclas multicomponentes se fundamenta en la suposición que el flujo de materia de cada componente es proporcional a su propio gradiente de concentración (fuerza guía). Este modelo sólo es válido en ciertos casos específicos:

- Difusión en una mezcla de sólo dos componentes (mezcla binaria).
- Difusión de especies diluidas con un exceso de uno de los componentes.
- Difusión en una mezcla de componentes de naturaleza y tamaños similares.

En sistemas de más de dos componentes, el transporte de materia presenta fenómenos que nunca se habían visto en mezclas binarias, como lo son: la difusión inversa, de barrera y osmótica (Taylor & Krishna, 1993), demostrando que el transporte de materia en sistemas multicomponentes es más complejo. Estos fenómenos son resultado del acoplamiento de la transferencia de masa multicomponente, concluyéndose así que el modelo convencional es inadecuado para predecir los fenómenos difusionales de estas mezclas.

La transferencia de calor, por otro lado, es un proceso menos complicado que la transferencia de masa. Existen tres formas de transferencia de energía: conducción, convección y radiación. Todos los procesos de transferencia de calor involucran a una o más de estas formas. En general, en ingeniería química es muy raro encontrar un sistema perfectamente isotérmico, de hecho, muchas de las principales operaciones de separación, tal como destilación, absorción, condensación y evaporación, involucran la transferencia simultánea de masa y energía a través de una interfase fluido – fluido. En estas y otras operaciones de separación, los efectos energéticos son de mucha importancia y, por tanto, es importante considerar la transferencia de energía simultánea a la transferencia de masa, incluso cuando el objetivo principal del proceso es el transporte de materia.

En este capítulo se estudia detenidamente el proceso simultáneo de transferencia de masa y energía a través de una interfase por medio de dos teorías muy conocidas, como lo son la ley de Fick y la teoría de Maxwell-Stefan (MS). El objetivo principal de este capítulo es aplicar ambas teorías de transferencia de masa a un sistema líquido – vapor no isotérmico con el fin de obtener conclusiones que sean aplicables a procesos de contacto gas/vapor – líquido tal como la destilación convencional o reactiva.

## ***2.1 La teoría de las dos películas como mecanismo para la transferencia de masa y energía***

Muchas de las aplicaciones en ingeniería química involucran la transferencia de materia a través de una interfase entre dos fases. En la literatura se han propuesto varias teorías diferentes para describir las condiciones cerca de la interfase; algunas de los cuales son (Bird, et al, 2002; Sherwood, 1937; Taylor & Krishna, 1993):

1. Teoría de película.
2. Teoría de la penetración.
3. Teoría de la penetración con renovación superficial aleatoria.
4. Teoría de la película-penetración.

Para describir los fenómenos de transferencia de masa y energía cerca a la interfase se adoptará, en este trabajo, la teoría de película aplicada a un sistema bifásico, por ser una de las que mejor predice el comportamiento de los sistemas cerca de la interfase (Taylor & Krishna, 1993).

La teoría de película fue desarrollada por Lewis en 1916 y Whitman en 1923. Se basa en la presencia de una película ficticia a ambos lados de la interfase que ofrece la misma resistencia a la transferencia de masa y energía que la que existe realmente en todo el fluido o fase que ésta representa. En otras palabras, se supone que toda la resistencia a la transferencia se concentra en dicha película ficticia. Además, se asume que la transferencia ocurre por difusión molecular en estado estable y que fuera de esta película, en el seno del fluido, el nivel de mezclado o turbulencia es tan elevado que todos los gradientes de composición y temperatura desaparecen. Esta teoría también supone que la transferencia de

masa y energía ocurren esencialmente en la dirección normal a la interfase, la cual se encuentra en equilibrio termodinámico provocado por el contacto de ambas fases. El espesor de esta película hipotética se encuentra en el siguiente intervalo (Taylor & Krishna, 1993):

0.01 – 0.1 mm → Para el transporte en fase líquida.  
0.10 – 1.0 mm → Para el transporte en fase gaseosa.

Esta afirmación se puede apreciar mejor en la Figura 2-1:

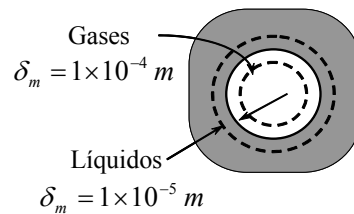


Figura 2-1: Espesores de películas para la transferencia de masa.  
(Wesselingh & Krishna, 2000)

En la Figura 2-1 se pueden observar los diferentes espesores de películas que se encuentran en un sistema de fase líquida o gas. Esta figura es de mucha importancia en la escogencia de los espesores de película en los ejemplos que se resolverán posteriormente.

El proceso de transferencia de masa y energía cerca de la interfase, adoptando el modelo de película aplicado a sistemas bifásicos, implica tres etapas:

1. La transferencia desde las condiciones en el seno de una fase hasta la superficie interfacial,
2. La transferencia a través de la interfase hasta la segunda fase y
3. La transferencia a las condiciones en el seno de la segunda fase.

Estos tres procesos de transferencia se pueden observar mejor en la Figura 2-2.

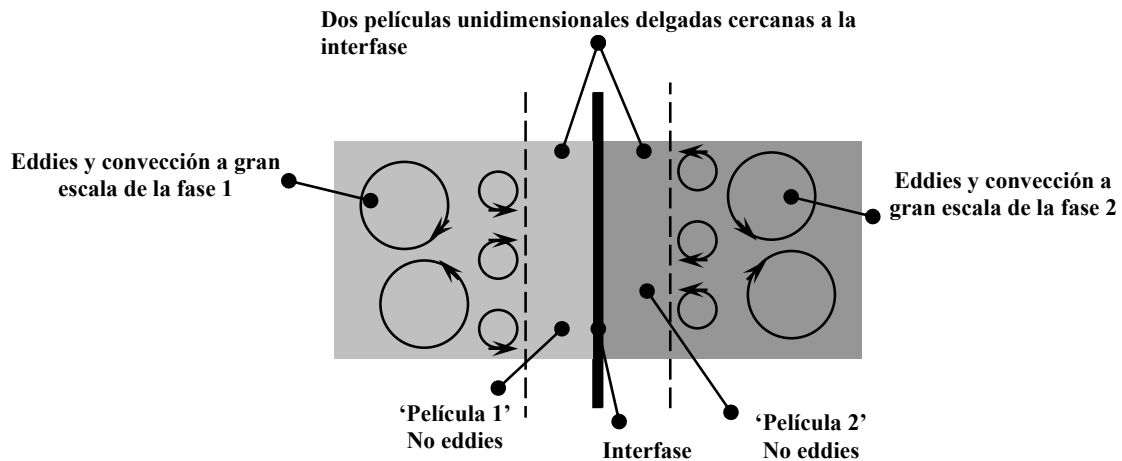


Figura 2-2: Representación esquemática del modelo de dos películas cerca de una interfase (Wesselingh & Krishna, 2000)

Cabe aclarar que el modelo de película no es parte de una teoría general de transferencia de masa y energía, es solo un punto de inicio y un modelo muy útil para problemas en ingeniería. El modelo de película se puede combinar con cualquier ecuación o teoría que represente el fenómeno de transferencia de masa y de energía como tal.

## 2.2 *Planteamiento de los modelos que describen el fenómeno de transferencia de masa*

En la presente sección se pretende realizar una breve introducción y comparación entre dos teorías que describen el fenómeno de transferencia de materia:

1. La teoría de Maxwell – Stefan (MS).
2. La ley de Fick con difusividad efectiva.

Por tanto, se desea plantear cada una de las teorías y analizar algunos ejemplos de transferencia de masa y energía, no reactivos y reactivos, basados en el modelo de las dos películas (Bird, et al, 2002; Sherwood, 1937). En los ejemplos reactivos se asumirá que la reacción solo ocurrirá en la fase líquida. En la Figura 2-3 se muestra una representación general del proceso:

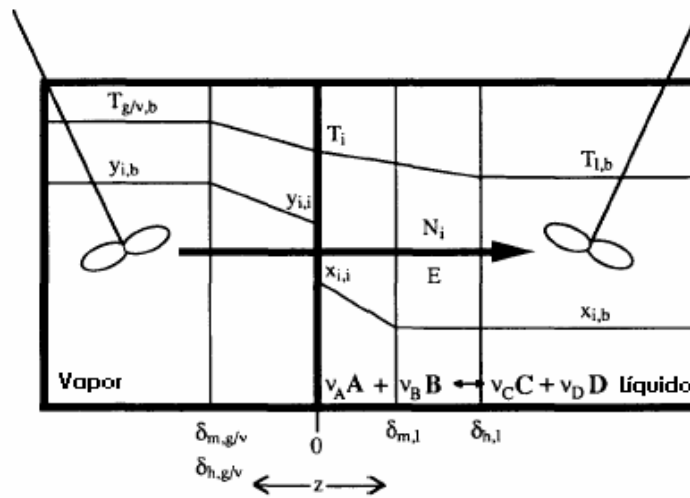


Figura 2-3: Representación de la región cerca de la interfase gas/vapor-líquido basado en el modelo de película (Frank, et al, 1995a)

Donde:

- $\delta_{m,g/v}$ : Espesor de la película de transferencia de masa en la fase gas/vapor.
- $\delta_{h,g/v}$ : Espesor de la película de transferencia de calor en la fase gas/vapor.
- $\delta_{m,l}$ : Espesor de la película de transferencia de masa en la fase líquida.
- $\delta_{h,l}$ : Espesor de la película de transferencia de calor en la fase líquida.
- $T_{g/v,b}$ : Temperatura en el seno de la fase gas/vapor.
- $y_{i,b}$ : Composición molar en el seno de la fase gas/vapor.
- $y_{i,i}$ : Composición molar de gas/vapor en la interfase.
- $x_{i,i}$ : Composición molar de líquido en la interfase.
- $x_{i,b}$ : Composición molar en el seno de la fase líquida.
- $T_{l,b}$ : Temperatura en el seno de la fase líquida.
- $N_i$ : Flujo molar del componente  $i$ .
- $E$ : Flujo de energía.

Como se puede observar en la Figura 2-3, el proceso de transporte de materia va dirigido desde la fase de vapor hacia la fase líquida, aunque esto sólo determinará el signo del flujo de materia (será positivo si conserva esta dirección y será negativo cuando la dirección del flujo es opuesta). En la Figura 2-3 se puede observar también que la reacción ocurre en la fase líquida, que los senos del fluido se suponen perfectamente agitados y que en la interfase vapor/gas – líquido existe equilibrio líquido – vapor (ELV).

### 2.2.1 Teoría de Maxwell-Stefan (MS) para la transferencia de masa

La forma general de las expresiones del flujo de masa se representa como (Taylor & Krishna, 1993; Frank, et al, 1995a):

$$r_i = d_i \quad (2-1)$$

La ecuación (2-1) se interpreta como la igualdad que existe entre las fuerzas conductoras o guías  $d_i$  que actúan en el componente  $i$  y las fuerzas de resistencia  $r_i$  que experimenta este mismo componente.

Se asumirá, como es común en los procesos de difusión en los que intervienen principalmente gradientes de concentración, que la fuerza impulsora estará sólo compuesta por el gradiente del potencial químico, despreciándose las demás posibles contribuciones a las fuerzas guías (de Groot, 1968; Taylor & Krishna, 1993; Frank, et al, 1995a). Es decir:

$$C_t R_g T d_i = C_i (\nabla \mu_i)_{P,T} \quad (2-2)$$

Donde  $C_t$  y  $C_i$  es la concentración total molar del sistema y del componente  $i$  respectivamente,  $R_g$  es la constante de los gases ideales (8.314 J/mol·K),  $T$  y  $P$  es la temperatura absoluta y presión del sistema respectivamente y  $\mu_i$  es el potencial químico del componente  $i$ . Además, si se parte de la definición termodinámica del potencial químico ( $d\mu_i = R_g T \ln f_i$  donde  $f_i$  es la fugacidad del componente  $i$  en la mezcla) y si se asume que la mezcla es termodinámicamente ideal se obtiene:

$$\nabla \mu_i = \frac{R_g T}{x_i} \nabla x_i \quad (2-3)$$

Reemplazando la ecuación (2-3) en (2-2):

$$d_i = \nabla x_i \quad (2-4)$$

Como es común en la mayoría de las operaciones de separación, el efecto Soret<sup>1</sup> es despreciable. Así, las fuerzas de resistencia para cada componente en un proceso de transferencia de masa queda totalmente representada por (Taylor & Krishna, 1993; Frank, et al, 1995a):

$$r_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_i C_j u_j - x_j C_i u_i}{C_t D_{ij}} \quad (2-5)$$

Donde  $n$  es el número total de componentes en el sistema,  $x_i$  es la composición molar del componente  $i$ ,  $u_i$  es la velocidad del componente  $i$  y  $D_{ij}$  es la difusividad de MS. Ahora, sabiendo que  $N_i = C_i u_i$  la ecuación (2-5) se transforma en:

$$r_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_i N_j - x_j N_i}{C_t D_{ij}} \quad (2-6)$$

---

<sup>1</sup> Contribución de la difusión térmica a los flujos molares (de Groot, 1968; Taylor & Krishna, 1993; Frank, et al, 1995a)

Igualando las ecuaciones (2-6) y (2-4), tal como lo dicta la ecuación (2-1), se obtiene:

$$\nabla x_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_i N_j - x_j N_i}{C_t D_{ij}} \quad (2-7)$$

Según el modelo de película aplicado a sistemas bifásicos, los procesos de transporte ocurren de forma unidimensional y en dirección perpendicular al área de la interfase. Por lo tanto, la ecuación (2-7) se transforma en:

$$\frac{dx_i}{dz} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_i N_j - x_j N_i}{C_t D_{ij}} \quad (2-8)$$

Donde  $z$  es la dirección hacia donde se da el transporte. Si se define la siguiente distancia adimensional  $\eta = z/\delta_m$  donde  $\delta_m$  es el espesor de la película de transferencia de masa y además se define el coeficiente binario de transferencia de masa como  $K_{ij} = D_{ij}/\delta_m$  entonces, a partir de la ecuación (2-8), se llega a la siguiente ecuación:

$$\frac{dx_i}{d\eta} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_i N_j - x_j N_i}{C_t K_{ij}} \quad (2-9)$$

La ecuación (2-9) es la que representa el fenómeno de transferencia de masa en una película determinada por medio de la teoría de MS. Describe la variación de la concentración del componente  $i$  a lo largo de la película estancada y en ella se puede observar que la concentración del componente que se está tratando (componente  $i$ ) no solo depende de los flujos molares de él mismo sino también de las otras sustancias que componen la mezcla. Cabe aclarar que se deben plantear solo  $(n-1)$  ecuaciones (2-9), siendo  $n$  el número de componentes, ya que la sumatoria de las composiciones debe ser la unidad ( $\sum x_i = 1$ ).

Hay que hacer notar que, a diferencia de la ley de Fick con difusividad efectiva, la teoría de MS depende de coeficientes de transferencia de materia (ó difusividades) binarios. Esto la hace una de las teorías más acertadas para describir el fenómeno de transporte de materia ya que tiene en cuenta los efectos en el transporte que ejerce una molécula  $k$  sobre las otras moléculas y viceversa. Los coeficientes binarios de transferencia de materia son una medida de la facilidad con que las moléculas se pueden mover en el sistema, entre menor sea este coeficiente el transporte de las especies será más complejo.

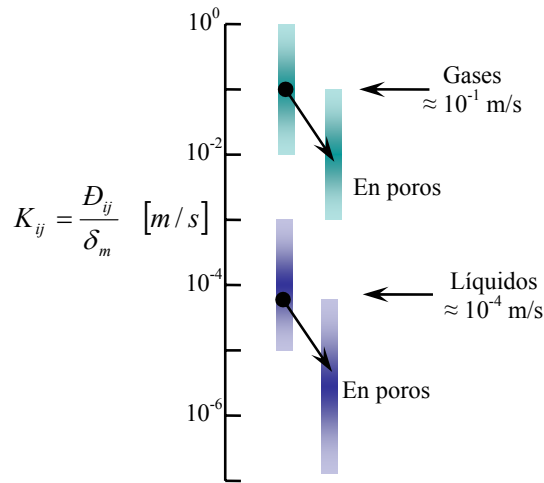


Figura 2-4: Coeficientes de transferencia de masa. (Wesselingh & Krishna, 2000)

En la Figura 2-4 se representan los intervalos en que varían los coeficientes de transferencia de masa según los valores experimentales reportados en la literatura. En esta figura se puede observar que los mayores coeficientes de transferencia corresponden a los procesos de transporte en gases, donde el movimiento de las moléculas es menos traumático. Se puede observar también en esta figura que cuando el proceso de transporte de los fluidos se lleva a cabo en el interior de un sólido (como en los casos de reacciones catalíticas heterogéneas) los coeficientes de transferencia disminuyen. Esto se interpreta como la dificultad adicional al fenómeno de difusión debido a los “obstáculos” que se presentan al movimiento de las moléculas.

### 2.2.2 Formulación de la ley de Fick con difusividad efectiva para la transferencia de masa

La difusividad efectividad ( $D_{i,eff}$ ) esta definida por la suposición de que la velocidad de difusión de la especie  $i$  depende solo de su gradiente de composición, por lo tanto:

$$J_i = -C_t D_{i,eff} \nabla x_i \quad (2-10)$$

Donde  $J_i$  es el flujo molar difusivo del componente  $i$ . Sabiendo que  $J_i = N_i - x_i N_t$  (ecuación (1-2)), reemplazando en la ecuación (2-10) y despejando  $\nabla x_i$  se tiene:

$$\nabla x_i = -\frac{N_i - x_i N_t}{C_t D_{i,eff}} \quad (2-11)$$

Con el propósito de obtener una expresión para el cálculo de la difusividad efectiva a partir de las difusividades de MS, se iguala la ecuación (2-11) con la expresión obtenida de la formulación de MS (ecuación (2-7)) y se despeja el término de la difusividad efectiva:

$$D_{i,eff} = \frac{N_i - N_t x_i}{N_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j}{D_{ij}} - x_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{N_j}{D_{ij}}} \quad (2-12)$$

El inconveniente de la ecuación (2-12) se debe a que no se conocen *a priori* los flujos molares  $N_i$ , por lo que se requieren hacer simplificaciones, de las cuales resultan ecuaciones como la de Wilke (Taylor & Krishna, 1993). En ella se supone que solo el componente  $i$  se difunde a través de una mezcla de  $(n-1)$  componentes  $j$  estancados,  $N_j=0$  para  $i \neq j$  (Taylor & Krishna, 1993). Consecuentemente, la ecuación que se utilizará en este trabajo para el cálculo de las difusividades efectivas será:

$$D_{i,eff} = \frac{1 - x_i}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j}{D_{ij}}} \quad (2-13)$$

Sin embargo, en la literatura existen otras simplificaciones a la ecuación (2-12) que permiten el cálculo de la difusividad efectiva del componente  $i$  a partir de las difusividades de MS, como por ejemplo las ecuaciones de Burghardt & Krupiczka y la expresión de Kato (Taylor & Krishna, 1993). Se decidió escoger la ecuación propuesta por Wilke ya que es la que presenta simplificaciones menos severas (Taylor & Krishna, 1993).

Así como en el caso de la formulación de MS para la transferencia de masa, la ecuación (2-11) se debe plantear en forma análoga, resultando la siguiente expresión:

$$\frac{dx_i}{d\eta} = -\frac{N_i - x_i N_t}{C_t K_{i,eff}} \quad (2-14)$$

Donde  $K_{i,eff}$ , coeficiente de transferencia de masa efectivo, está definido por:

$$K_{i,eff} = \frac{1 - x_i}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j}{K_{ij}}} \quad (2-15)$$

De esta forma, la ecuación (2-14) representará el fenómeno de transferencia de masa en una fase determinada adoptando el modelo de las dos películas y la ley de Fick con difusividad efectiva. Cabe recordar que solo que deben plantear  $(n-1)$  ecuaciones de transferencia de masa (ecuación (2-14)) ya que se debe cumplir  $\sum x_i=1$ , de manera análoga a lo planteado en la formulación de las ecuaciones de MS.

### 2.3 Fenómeno de transferencia de calor

El flujo de energía consiste de una contribución conductiva y otra convectiva. La parte conductiva esta representada por la siguiente ecuación:

$$q = -\lambda \nabla T + \frac{1}{2} C_p R_g T \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n x_i x_j \alpha_{ij} (u_i - u_j) \quad (2-16)$$

Donde  $\lambda$  es la conductividad térmica de la mezcla y  $\alpha_{ij}$  es el factor de difusión térmica binario (de Groot, 1968; Frank, et al, 1995a). Se asumirá que el efecto Dufour<sup>2</sup>, segundo término del lado derecho de la ecuación (2-16), es despreciable, como suele ocurrir en la mayoría de las operaciones de separación (Taylor & Krishna, 1993). El efecto Dufour es el inverso del efecto Soret y representa la contribución de los flujos de masa al flujo de calor conductivo. Se definirá el coeficiente de transferencia de calor como  $h = \lambda / \delta_h$  y el número de Lewis modificado como  $Le' = \delta_h / \delta_m$  donde  $\delta_h$  es el espesor de la película de transferencia de calor. Además, como lo exige el modelo de las dos películas, el flujo de calor debe ser unidimensional y por tanto:

$$q = -h Le' \frac{dT}{d\eta} \quad (2-17)$$

La contribución convectiva al flujo de energía esta dada por<sup>3</sup>:

$$E_{conv} = \sum_{i=1}^n N_i H_i \quad (2-18)$$

Donde  $H_i$  es la entalpía molar parcial. Por tanto el flujo total de energía  $E$  esta dado por:

$$E = \sum_{i=1}^n N_i H_i - h Le' \frac{dT}{d\eta} \quad (2-19)$$

El modelo de película requiere la especificación del espesor de la película de transferencia de masa ( $\delta_m$ ) y de calor ( $\delta_h$ ). En la fase vapor se puede asumir que ambas películas poseen el mismo espesor, es decir  $Le' = 1$ . En la fase líquida, sin embargo, el espesor de la película de transferencia de calor puede exceder considerablemente el espesor de la película de transferencia de masa ( $Le' > 1$ ) (Frank, et al, 1995a). Por esta razón, más allá del límite de la película de transferencia de masa ( $\delta_m$  o  $\eta = 1$ ) se asume que la

<sup>2</sup> Contribución directa al flujo de calor inducida por las especies en difusión (de Groot, 1968; Taylor & Krishna, 1993; Frank, et al, 1995a)

<sup>3</sup> Esta ecuación representa también la cantidad de energía que ingresa o sale de una película desde o hacia el seno del fluido bien mezclado.

contribución convectiva se desacopla de la contribución conductiva. Por tal motivo la contribución convectiva al flujo de energía entrará directamente al seno del líquido perfectamente mezclado mientras que la contribución conductiva continuará su proceso normal de transporte, es decir, entre  $z=\delta_m$  y  $z=\delta_h$  ( $\eta=1$  y  $\eta=Le'$ ) el flujo de energía se deberá sólo al proceso de conducción (Frank et al., 1995a,b). Esto se puede resumir como:

$$E_C = -hLe \frac{dT}{d\eta} \quad \begin{array}{l} \delta_m < z \leq \delta_h \text{ ó} \\ 1 < \eta \leq Le' \end{array} \quad (2-20)$$

Donde  $E_C$  es la parte conductiva del flujo de energía justo en  $\eta=1$ . La ecuación (2-20) presenta solución analítica entre  $\eta=1$  y  $\eta=Le'$ , dando como resultado la siguiente expresión:

$$T_{bulk} = T|_{\eta=1} - \frac{E_C}{h} \left(1 - \frac{1}{Le'}\right) \quad \begin{array}{l} \delta_m < z \leq \delta_h \text{ ó} \\ 1 < \eta \leq Le' \end{array} \quad (2-21)$$

La ecuación (2-21) aplicará solo en el intervalo dicho y se puede predecir que el perfil de temperatura será lineal en dicho intervalo.

## 2.4 Ecuaciones de conservación de materia y energía

Adicionalmente a las expresiones para el flujo de masa (ecuaciones (2-9) ó (2-14), dependiendo del modelo que se escoja) y para el flujo de energía (ecuación (2-19)), se requieren las ecuaciones de conservación de masa y energía para obtener los perfiles de concentración y temperatura. Las ecuaciones de conservación de masa para cada fase son las siguientes:

$$\text{Fase líquida: } \frac{dN_i}{d\eta} = v_i R \delta_m \quad (2-22.a)$$

$$\text{Fase vapor: } \frac{dN_i}{d\eta} = 0 \quad (2-22.b)$$

Es decir, se reitera nuevamente que solo existe reacción en la fase líquida y el flujo molar a través de la fase vapor es constante. Para ambas fases la ecuación de conservación de energía está dada por:

$$\frac{dE}{d\eta} = 0 \quad (2-23)$$

En la ecuación (2-23) no se tiene en cuenta el término de generación ya que las entalpías molares parciales lo incluyen.

Para considerar la presencia de una reacción química, se puede partir de la expresión general:



La velocidad de reacción tiene en cuenta los efectos térmicos con respecto a las constantes cinéticas con una dependencia del tipo Arrhenius. Además se asume que la velocidad de reacción queda bien representada en términos de composiciones molares. La expresión para la velocidad de reacción queda entonces:

$$R = k_{01} \exp\left(-\frac{E_{a1}}{R_g T}\right) x_A^a x_B^b - k_{02} \exp\left(-\frac{E_{a2}}{R_g T}\right) x_C^c x_D^d \quad (2-25)$$

Se puede considerar que los coeficientes binarios para la transferencia de masa de MS también tendrán una dependencia del tipo Arrhenius para los ejemplos hipotéticos, como se muestra a continuación:

$$K_{ij} = K_{ij,o} \exp\left[-\frac{E_D}{R_g} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right)\right] \quad (2-26)$$

Donde  $T_o$  es la temperatura de referencia la cual se tomará como la temperatura de la interfase (Frank, et al, 1995b).

Planteadas así las ecuaciones diferenciales que permiten representar los fenómenos que ocurren cerca de la interfase, es necesario establecer las condiciones de frontera que permitirán encontrar una solución del problema. Las condiciones de frontera que se encuentran comúnmente para la solución de este tipo de problemas son:

- i.** En la interfase seno de gas/vapor y la película estancada de gas/vapor ( $z=\delta_{mv}$ ) se tiene que las composiciones de todos los componentes y la temperatura son iguales a las que se encuentra el seno bien mezclado de la fase vapor:

$$y_i = y_{ib} \quad (2-27)$$

$$T = T_{g/v,b} \quad (2-28)$$

- ii.** En la interfase gas/vapor-líquido ( $z=0$ ) la condición de frontera la representa el equilibrio termodinámico entre la fase de gas/vapor y la fase líquida. En este punto las composiciones molares de ambas fases se relacionan por el coeficiente de distribución termodinámico  $K_i$ :

$$y_i = K_i x_i \quad (2-29)$$

**iii.** En la interfase entre el seno de líquido y la película líquida estancada de transferencia de masa ( $z=\delta_{mL}$ ) se asume que las composiciones molares de todos los componentes son iguales a las del seno bien mezclado de la fase líquida:

$$x_i = x_{ib} \quad (2-30)$$

$$E_C = -hLe \left. \frac{dT}{d\eta} \right|_{\eta=1} \quad (2-31)$$

La condición (2-31) es producto del desacoplamiento de las contribuciones del flujo de energía.

**iv.** Finalmente, en la interfase del seno de líquido y la película estancada de transferencia de calor ( $z=\delta_{hL}$ ) se tiene que la temperatura es igual a la que se presenta en el seno bien mezclado de la fase líquida:

$$T = T_{i,b} \quad (2-32)$$

Así quedan planteadas todas las ecuaciones necesarias para resolver problemas de transferencia simultánea de masa y energía de un sistema bifásico y una interfase común entre las fases (ecuaciones (2-1) a (2-32)).

A continuación se presentará un breve análisis de grados de libertad para este tipo de problemas el cual ayudará a comprender mejor el fenómeno de transporte y la forma de solucionarlo.

## **2.5 Análisis de grados de libertad**

Para que se pueda resolver correctamente el problema, el número de variables y el número de ecuaciones deben concordar. El conteo de las variables y ecuaciones disponibles ha recibido el nombre de análisis de grados libertad y es de vital importancia para la completa comprensión del problema que se está tratando.

### ***Conteo del número de variables:***

En la Tabla 2-1 se muestran la totalidad de las variables que se encuentran en el modelo propuesto:

Tabla 2-1: Variables en un sistema bifásico de  $n$  componentes

Composiciones en el seno de ambas fases ( $x_{i,b}; y_{i,b}$ )	$2n$
Composiciones a ambos lados de la interfase ( $x_{i,I}; y_{i,I}$ )	$2n$
Flujos molares en el seno de ambas fases ( $N_{i,bV}; N_{i,bL}$ )	$2n$
Flujos molares a ambos lados de la interfase ( $N_{i,IV}; N_{i,IL}$ )	$2n$
Flujos de energía en el seno de ambas fases ( $E_{bV}; E_{bL}$ )	$2$
Flujos de energía a ambos lados de la interfase ( $E_{IV}; E_{IL}$ )	$2$
Temperatura en el seno de ambas fases ( $T_{bV}; T_{bL}$ )	$2$
Temperatura en la interfase ( $T_I$ )	$1$
<b>Número total de variables</b>	<b><math>8n+7</math></b>

**Conteo del número de ecuaciones:**

Además de las ecuaciones mostradas en secciones anteriores de este capítulo, se deben tener en cuenta las de continuidad en la interfase, tanto de masa como de calor. Estas son:

$$N_{i,IV} = N_{i,IL} \quad (2-33)$$

$$E_{IV} = E_{IL} \quad (2-34)$$

Es decir, en la interfase líquido-vapor no existe acumulación de masa ni de energía.

En la Tabla 2-2 se muestran las ecuaciones a resolver en el modelo aquí planteado:

Tabla 2-2: Ecuaciones de un sistema bifásico de  $n$  componentes

Ecuaciones diferenciales de flujos molares en ambas fases (Ec. (2-9) ó (2-14))	$2n-2$
Ecuaciones de conservación de masa en ambas fases (Ec. (2-22))	$2n$
Relaciones de equilibrio termodinámico (Ec. (2-29))	$n$
Ecuaciones de continuidad del flujo de masa en la interfase (Ec. (2-33))	$n$
Sumatorias de las fracciones molares en ambas fases.	$2$
Ecuación de conservación de energía en ambas fases (Ec. (2-23))	$2$
Ecuación de los flujos de energía en ambas fases (Ec. (2-19))	$2$
Ecuación de continuidad del flujo de energía en la interfase (Ec. (2-34))	$1$
Ecuación del flujo de energía en los senos de los fluidos (Ec. (2-18))	$2$
<b>Número total de ecuaciones</b>	<b><math>6n+7</math></b>

Por lo tanto se tienen  $(8n+7)$  variables (Tabla 2-1) y  $(6n+7)$  ecuaciones (Tabla 2-2), que equivalen a  $(2n)$  grados de libertad, que por lo general corresponden a las especificaciones de las composiciones molares en los senos de las fases perfectamente mezcladas ( $x_{i,b}; y_{i,b} = 2n$ ).

## 2.6 Casos de estudio

Con las indicaciones anteriores se estudiarán los siguientes casos isotérmicos:

1. Transferencia de masa sin reacción química.
2. Transferencia de masa con altas velocidades de reacción  $A \rightarrow C$ .
3. Transferencia de masa con altas velocidades de reacción  $A+B \rightarrow C$ .
4. Transferencia de masa con reacción reversible  $A+B \leftrightarrow C+D$ .

Y además se estudiarán los siguientes casos no isotérmicos:

5. Transferencia de masa y energía con reacción  $A \rightarrow C$ .
6. Transferencia de masa y energía con reacción  $A+B \rightarrow C$ .
7. Producción de MTBE. Estudio de la transferencia de masa y energía.

### 2.6.1 Transferencia de masa sin reacción química

Un gas puro  $A$  se absorbe en un solvente  $S$  que contiene un componente químicamente inerte  $B$ . El solvente  $S$  y  $B$  son no volátiles y la fracción molar de  $A$  en el seno líquido es cero. Como se trata de un sistema isotérmico no es necesario tomar en cuenta los balances que involucren como variable independiente la temperatura (ecuaciones (2-18), (2-19), (2-23) y (2-34)).

Entonces se tienen que resolver 2 ecuaciones de flujo molar y 3 ecuaciones de conservación de masa. Por tratarse de un sistema no reactivo, las ecuaciones de conservación son las siguientes:

$$\frac{dN_i}{d\eta} = 0, \quad i = A, B, S \quad (2-35)$$

Y las ecuaciones de flujos molares son:

$$\frac{dx_A}{d\eta} = -\frac{x_B N_A}{C_t K_{AB}} - \frac{x_S N_A}{C_t K_{AS}} \quad (2-36)$$

$$\frac{dx_B}{d\eta} = \frac{x_B N_A}{C_t K_{AB}} \quad (2-37)$$

Sabiendo que  $x_S = 1 - x_A - x_B$

Para resolver el anterior sistema de ecuaciones se deben conocer todas las condiciones de frontera. Para este problema se definen las variables mostradas en la Tabla 2-3:

Tabla 2-3: Especificaciones para el caso sin reacción

Interfase	Seno del fluido
$N_A = ?$	$N_A = ?$
$N_B = 0$	$N_B = 0$
$N_S = 0$	$N_S = 0$
$x_A = \text{Especificación}$	$x_A = 0$
$x_B = ?$	$x_B = \text{Especificación}$

Por ser  $B$  y  $S$  componentes no volátiles, el flujo molar en la interfase es cero y, por ser constante de acuerdo a la ecuación (2-35), en toda la película también será cero. Si se observa la tabla anterior la forma en que se debería integrar el sistema de ecuaciones diferenciales sería partir de la frontera (donde más información se tiene). Es decir, iniciar la integración desde el seno hasta la interfase. Procediendo de esta manera es necesario suponer una variable ( $N_A$ ), integrar y comprobar con una variable ( $x_A$ ) en la interfase.

Adicionalmente, se fijaron las siguientes variables:

$$C_t = 1 \times 10^4 \text{ mol} / \text{m}^3$$

$$K_{AS} = 1 \times 10^{-4} \text{ m} / \text{s}$$

La concentración total ( $C_t$ ) se seleccionó como un valor representativo para líquidos y el coeficiente de transferencia de masa ( $K_{AS}$ ) se escogió como un valor que se encuentra en el intervalo mostrado en la Figura 2-4. La Tabla 2-4 se muestra las especificaciones para 18 diferentes casos de análisis junto a la respuesta del modelo:

Tabla 2-4: Especificaciones y resultado del caso sin reacción

Corrida	Especificaciones			Resultado
	$x_A$ Interfase	$x_B$ Seno	$K_{AS} / K_{AB}$	$N_A$
1	0.001	0.001	1.0	0.001000
2	0.001	0.500	1.0	0.001000
3	0.100	0.001	1.0	0.105360
4	0.100	0.500	1.0	0.105360
5	0.500	0.001	1.0	0.693150
6	0.500	0.500	1.0	0.693150
7	0.001	0.001	2.0	0.001000
8	0.001	0.500	2.0	0.000667
9	0.100	0.001	2.0	0.105260
10	0.100	0.500	2.0	0.070656
11	0.500	0.001	2.0	0.692647
12	0.500	0.500	2.0	0.481211
13	0.001	0.001	0.5	0.001000
14	0.001	0.500	0.5	0.001330
15	0.100	0.001	0.5	0.105415
16	0.100	0.500	0.5	0.141312
17	0.500	0.001	0.5	0.693582
18	0.500	0.500	0.5	0.962424

A continuación se mostrarán algunos de los perfiles de composición, uno diluido (corrida 1) y otro concentrado (corrida 6):

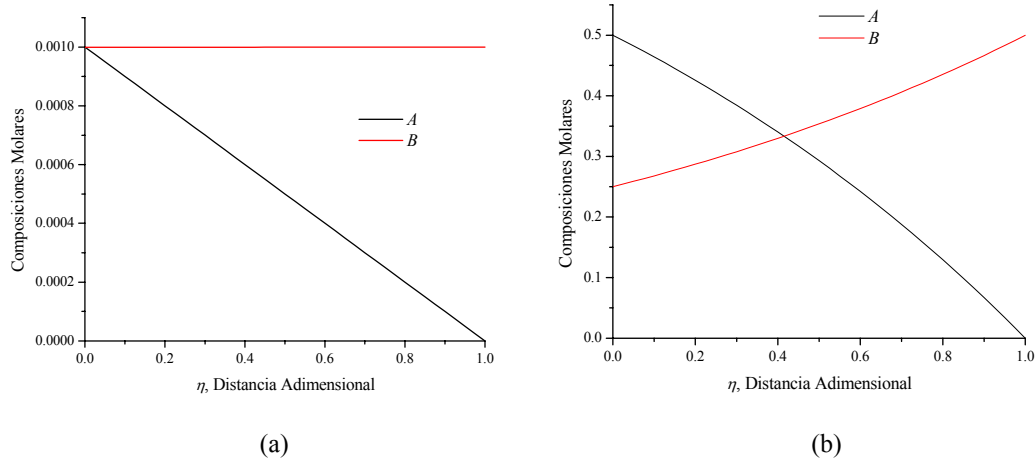


Figura 2-5: Perfiles de composiciones. (a) Corrida 1 (diluido). (b) Corrida 6 (concentrado)

La resolución del problema se llevó a cabo en un programa diseñado en el paquete matemático MatLab® utilizando sus herramientas de integración como el método de Runge Kutta de cuarto orden. Se utilizó el método de convergencia de Newton para obtener los resultados. La obtención de los perfiles es un procedimiento sencillo, no se presentaron problemas de convergencia. El tiempo de cómputo en todas las corridas fue menor a 2 segundos en un computador con 2 GHz de velocidad de procesamiento y 256 MB de memoria RAM. En la Figura 2-5.a se observa que el perfil de composición del componente  $B$  es constante en la película, esto debido a que el flujo molar convectivo de este componente ( $N_B$ ) es nulo y la contribución difusiva a los flujos molares es muy pequeña, porque el sistema es diluido. Para el caso del sistema concentrado, Figura 2-5.b, el componente  $B$  presenta un gradiente de concentración debido a que la contribución convectiva de  $A$  al fenómeno de transferencia de masa es significativa, generando entonces que el componente  $B$  no presente convección pero sí difusión, originando estos perfiles curvos.

## 2.6.2 Transferencia de masa con reacción química $A \rightarrow C$ con altas velocidades de reacción

En este caso un gas puro  $A$  se absorbe en un solvente  $S$  que contiene un componente químicamente inerte  $B$ . Luego  $A$  reacciona para producir  $C$  según la reacción:



Esta reacción obedece una cinética de primer orden. El solvente  $S$ , el componente  $B$  y el producto  $C$  son no volátiles y las fracciones molares de  $A$  y de  $C$  en el seno del líquido son cero. En este caso, además de estudiar el comportamiento del sistema, se estudiará la

influencia de los coeficientes binarios de transferencia de masa. Para la simulación se usaron los siguientes parámetros:

$$\delta_m = 1 \times 10^{-5} \text{ m}$$

$$C_t = 1 \times 10^4 \text{ mol / m}^3$$

El espesor de la película de transferencia de masa es un valor sugerido en la Figura 2-1 y la concentración total es un valor representativo para líquidos. Los coeficientes binarios de transferencia de masa (extraídos de la Figura 2-4) se consideran inicialmente iguales con un valor de:

$$K_{ij} = 1 \times 10^{-4} \text{ m / s} \quad i, j = A, B, C, S$$

El sistema está compuesto por cuatro sustancias ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $S$ ) de las cuales se conocen las variables mostradas en la Tabla 2-5:

Tabla 2-5: Especificaciones para el caso de reacción  $A \rightarrow C$

Interfase	Seno del fluido
$N_A = ?$	$N_A = ?$
$N_B = 0$	$N_B = 0$
$N_C = 0$	$N_C = 0$
$N_S = 0$	$N_S = 0$
$x_A = \text{Especificación}$	$x_A = 0$
$x_B = ?$	$x_B = \text{Especificación}$
$x_C = ?$	$x_C = 0$

El conjunto de ecuaciones es muy sencillo de integrar, pero se presentan graves problemas de convergencia. Por tal motivo hubo la necesidad de deformar el problema para así favorecer la convergencia del sistema de ecuaciones como lo proponen Allgower & Georg, 1992 y Sánchez, 2004. La deformación del sistema se realiza en un solo parámetro (constante de velocidad) de la siguiente manera:

Se tiene un sistema de ecuaciones:

$$F(X, k_o) = 0 \tag{2-39}$$

Donde  $X$  en este caso es  $X = [N_A, x_B, x_C]^T$

Diferenciando la ecuación (2-39) y despejando se llega a:

$$\frac{\partial X}{\partial k_o} = - \left[ \frac{\partial F}{\partial X} \right]^{-1} \frac{\partial F}{\partial k_o} \tag{2-40}$$

Aproximando el lado izquierdo de la ecuación (2-40) a una derivada numérica se tiene que:

$$X^{k+1} = X^k - \left[ \frac{\partial F}{\partial X} \right]^{-1} \frac{\partial F}{\partial k_o} \Delta k_o \quad (2-41)$$

El objetivo de esta deformación es encontrar nuevos estimados iniciales de  $X$  para un nuevo valor de la constante de velocidad, más alto que el anterior, para así facilitar la convergencia para este nuevo valor de  $k_o$ . Por tal motivo se necesita encontrar un punto de fácil convergencia para poder iniciar el proceso. Este punto será el caso sin reacción ( $k_o=0$ ). Cuando se soluciona el problema en este punto, se aumentará la constante de velocidad en un valor igual a  $\Delta k_o$ , se calcularán los nuevos estimados iniciales y se regresará al punto donde se iteran las variables. Este procedimiento se presenta con más detalle en la Ilustración 2-1.

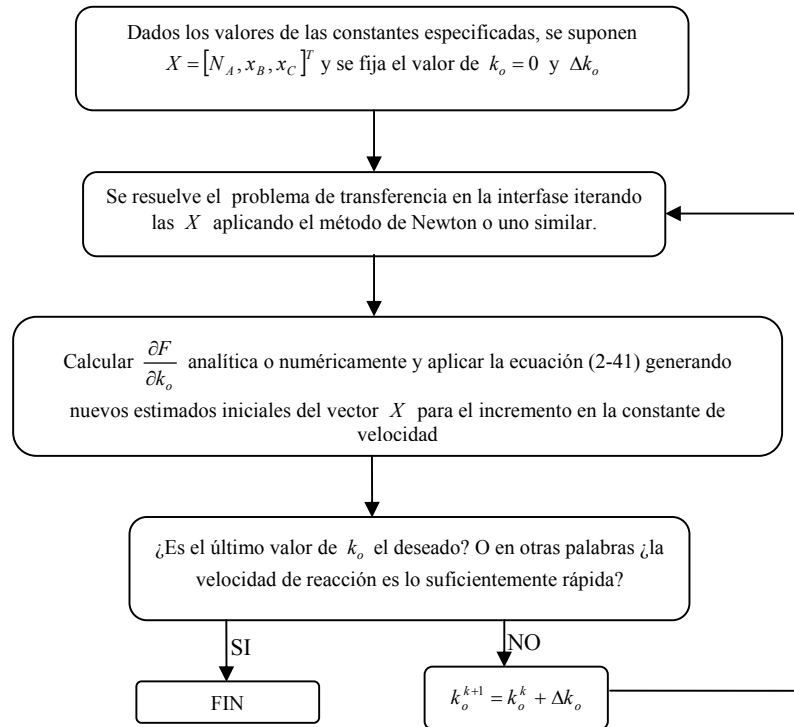


Ilustración 2-1: Algoritmo breve de deformación del problema a altas velocidades de reacción.

Para la solución del problema se utilizó el paquete matemático MatLab® y sus ayudas de integración. Se utilizó también el método de convergencia de Newton aplicándole el algoritmo mostrado en la Ilustración 2-1. Los resultados que se mostrarán a continuación se obtuvieron para un sistema concentrado ( $x_{AI}=0.3$  y  $x_{Bb}=0.6$ ) mediante un

programa implementado en un computador de 2 GHz de velocidad de procesamiento y 256 MB de memoria RAM.

Los resultados se muestran en la Tabla 2-6:

Tabla 2-6: Resultados para el caso de reacción  $A \rightarrow C$

<b>Flujo de <math>A</math> en la Interfase</b>	<b>Constante de velocidad (<math>k_0</math>)</b>
6.7145	$3.507 \times 10^7$

En la Figura 2-6 se puede observar el efecto que tienen sobre los perfiles los coeficientes binarios de transferencia de masa. A continuación se mostrarán los perfiles obtenidos:

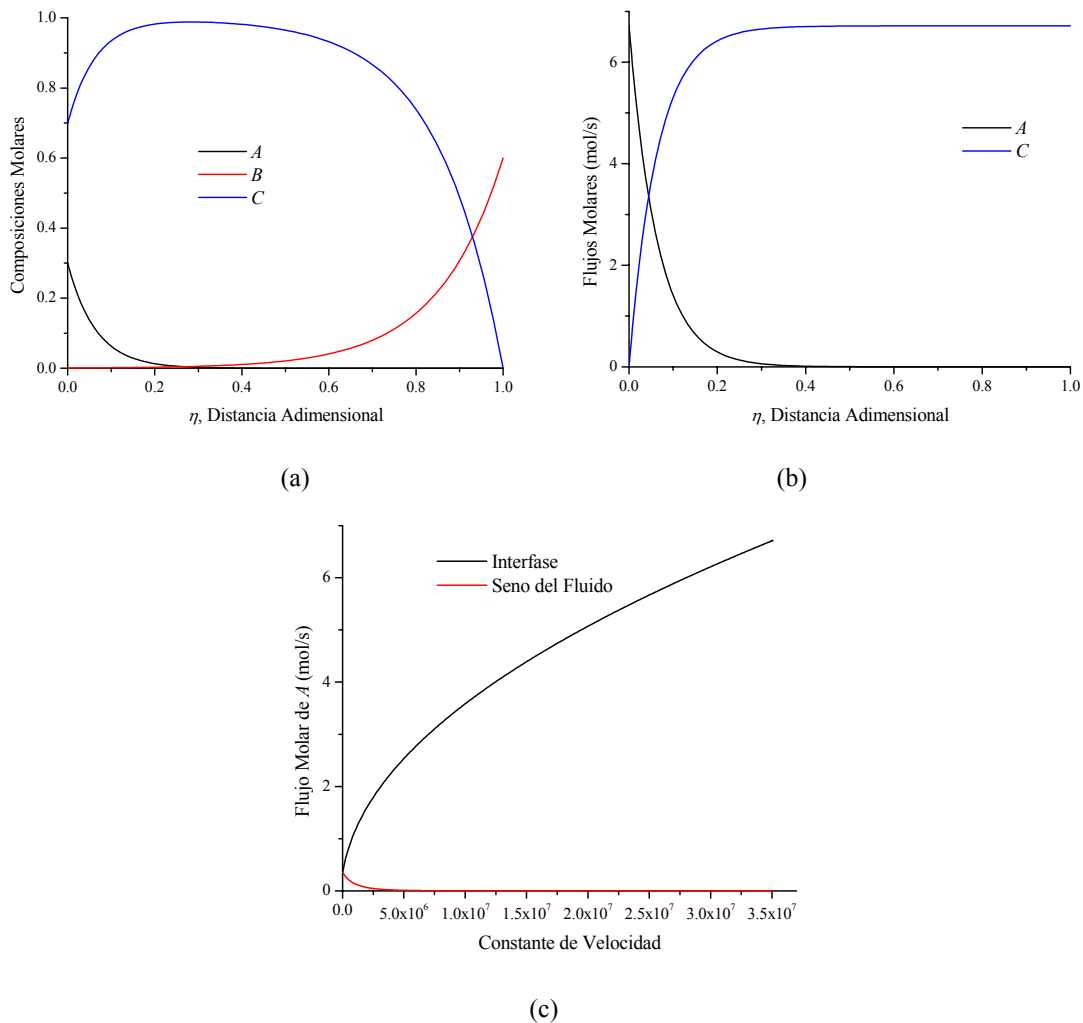


Figura 2-6: Resultados para el sistema con coeficientes de transferencia de masa iguales con  $k_o=3.507 \times 10^7$ . (a) Perfil de composiciones. (b) Flujos molares y (c) flujos molares del componente A en la interfase y en el seno del fluido

De las Figuras 2-6.a y 2-6.b es claro que la reacción química no se lleva a cabo en todo el volumen de la película estancada, ya que gran parte de la reacción ocurre entre  $0 < \eta < 0.2$ . El gran consumo del componente A se da hasta antes de  $\eta=0.2$ , como se puede observar en la Figura 2-6.a. Por tal razón los flujos molares de las especies toman un valor constante después de este punto como se observa en la Figura 2-6.b. La Figura 2-6.c muestra cómo cambia el flujo molar en la interfase en función de la constante de Arrhenius, y es clara la tendencia que cuando aumenta la constante de Arrhenius el flujo molar de A aumenta ya que esto implica un mayor consumo de este reactivo (la demanda de A hacia la película líquida también aumenta). Para el flujo de A en el seno bien mezclado de líquido es evidente que a valores mayores de la constante de Arrhenius es menor la cantidad remanente que habrá, y por tanto un menor flujo molar de A hacia el seno bien mezclado de la fase líquida.

Comparación para  $x_{A1}=0.3$ ;  $x_{B1}=0.6$  y  $k_o=2.005 \times 10^7$  para  $K_{ij}$  iguales y  $K_{AC}$  mayor en un factor de 5 que los demás coeficientes ( $K_{ij}$  diferentes).

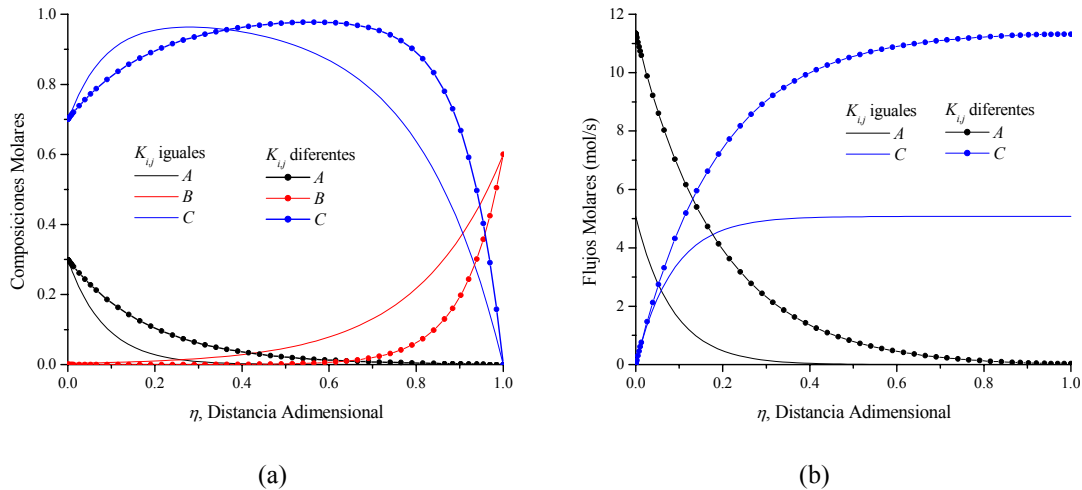
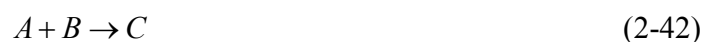


Figura 2-7: Influencia de los coeficientes de transferencia de masa. (a) Perfil de composiciones y (b) flujos molares

De la Figura 2-7.a del perfil de las composiciones se observa que entre mayor sea el coeficiente de transferencia de masa entre el par  $A-C$  ( $K_{AC}$ ) mayor es la composición de  $C$  y de  $A$ , para una misma constante de velocidad de reacción. Esto se debe a que existe una mayor facilidad a la transferencia de masa a mayores coeficientes de transferencia. Esto se puede observar mejor en la Figura 2-7.b, ya que a mayores coeficientes de transferencia, mayores serán los flujos molares de  $A$  y  $C$ . En ambas gráficas queda claro que tan sensibles son los cálculos de transporte de masa a los coeficientes de transferencia ( $K_{ij}$ ) o, si así se desea la interpretación, a los cálculos de las difusividades de MS ( $D_{ij}$ ). La anterior es una conclusión muy importante que ha aparecido numerosas veces en la literatura (Kooijman & Taylor, 1991; Taylor & Krishna, 1993; Bollen, 1999; Alopaeus, et al, 2000).

### 2.6.3 Transferencia de masa con reacción química $A+B \rightarrow C$ con altas velocidades de reacción

En este caso un gas puro  $A$  se absorbe en un solvente  $S$  que contiene un componente reactivo  $B$  en un sistema isotérmico. La siguiente reacción química se presenta en la fase líquida:



Lo que se quiere decir con altas velocidades de reacción es que esta ocurre en una pequeña franja o, si es posible, en un plano específico de la película líquida asemejándose a una reacción instantánea. Se asumirá que la cinética de reacción es de primer orden con

respecto a  $A$  y de primer orden con respecto a  $B$ . El solvente  $S$ , el componente  $B$  y el producto  $C$  son no volátiles y las fracciones molares de  $A$  y  $C$  son cero en el seno del líquido.

El sistema está compuesto por cuatro sustancias ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $S$ ) de las cuales se conocen las variables mostradas en la Tabla 2-7:

Tabla 2-7: Especificaciones para el caso de reacción  $A+B \rightarrow C$

Interfase	Seno del fluido
$N_A = ?$	$N_A = ?$
$N_B = 0$	$N_B = ?$
$N_C = 0$	$N_C = ?$
$N_S = 0$	$N_S = 0$
$x_A = \text{Especificación}$	$x_A = 0$
$x_B = ?$	$x_B = \text{Especificación}$
$x_C = ?$	$x_C = 0$

Para resolver este problema se deberán especificar todos los coeficientes binarios de transferencia de masa ( $K_{ij}$ ) y las composiciones de  $A$  en la interfase y  $B$  en el seno del fluido como lo indica la Tabla 2-7. Además, la concentración total ( $C_t$ ) y la constante de Arrhenius multiplicada por el espesor de la película para la transferencia de masa ( $k_o \delta_m$ ). En la Tabla 2-8 se muestran cuatro corridas que se realizaron para este caso con sus respectivas especificaciones.

Tabla 2-8: Diferentes corridas para el caso de reacción  $A+B \rightarrow C$

Corrida	$x_A$	$x_B$	$\frac{K_{AS}}{K_{AB}}$	$\frac{K_{AS}}{K_{AC}}$	$\frac{K_{AS}}{K_{BC}}$	$\frac{K_{AS}}{K_{BS}}$	$\frac{K_{AS}}{K_{CS}}$
	Interfase	Seno					
1	0.001	0.002	1	1	1	1	1
2	0.300	0.600	1	1	1	1	1
3	0.001	0.002	1	1	1	2	1
4	0.300	0.600	1	1	1	2	1

$$C_t = 1 \times 10^4 \text{ mol} / \text{m}^3$$

$$K_{AS} = 1 \times 10^{-4} \text{ m} / \text{s}$$

El valor de la concentración total es representativo para líquidos y el coeficiente de transferencia de masa se obtuvo de la Figura 2-4. Cabe anotar que el problema se dificulta en cuanto a convergencia cuando los coeficientes de transferencia son diferentes. Para alcanzar constantes de velocidad elevadas se utilizó el mismo método de continuación, o deformación, que en el caso anterior de la reacción rápida  $A \rightarrow C$ . Nótese que tanto en la interfase como en el seno del fluido se desconocen tres variables (Tabla 2-7). Consecuentemente, no existe diferencia en qué sentido se integren las ecuaciones diferenciales. En el presente trabajo éstas se integraron desde la interfase hacia el seno del

fluido, suponiendo en la interfase las variables  $N_A$ ,  $x_B$  y  $x_C$  y comprobando tales suposiciones en el seno del fluido con las variables  $x_A$ ,  $x_B$  y  $x_C$ . En la Tabla 2-9 se muestran los resultados obtenidos en la solución de este caso de estudio.

Tabla 2-9: Resultados obtenidos para el caso de reacción  $A+B \rightarrow C$

Corrida	Flujo de A en la interfase ( $N_A$ )	Constante de velocidad $k_o$
1	$2.9614 \times 10^{-3}$	92125
2	0.9387	484.125
3	$1.9976 \times 10^{-3}$	$6.8688 \times 10^4$
4	0.7502	350.125

Para la solución del problema se utilizó el paquete matemático MatLab® y sus ayudas de integración usado en un computador con 2 GHz de velocidad de procesamiento y 256 MB de memoria RAM. Se utilizó también el método de convergencia de Newton aplicándole el algoritmo mostrado en la Ilustración 2-1. Cabe anotar que, a medida que se aumenta la constante de velocidad como lo indica el algoritmo mostrado en la Ilustración 2-1, el método de Newton se complica con lo que respecta a la convergencia. Esto se refleja en el número de iteraciones que se deben realizar para alcanzar la solución para un valor determinado de  $k_o$ . El algoritmo programado en el paquete matemático se planteó para que se detuviera cuando se alcanzará un valor de  $k_o$  tal que el método de Newton alcanzará un máximo de 30 iteraciones. En la Tabla 2-9 se observan que las menores constantes de velocidad se tienen en los casos de altas composiciones molares. Esto manifiesta la dificultad de convergencia cuando el sistema es concentrado.

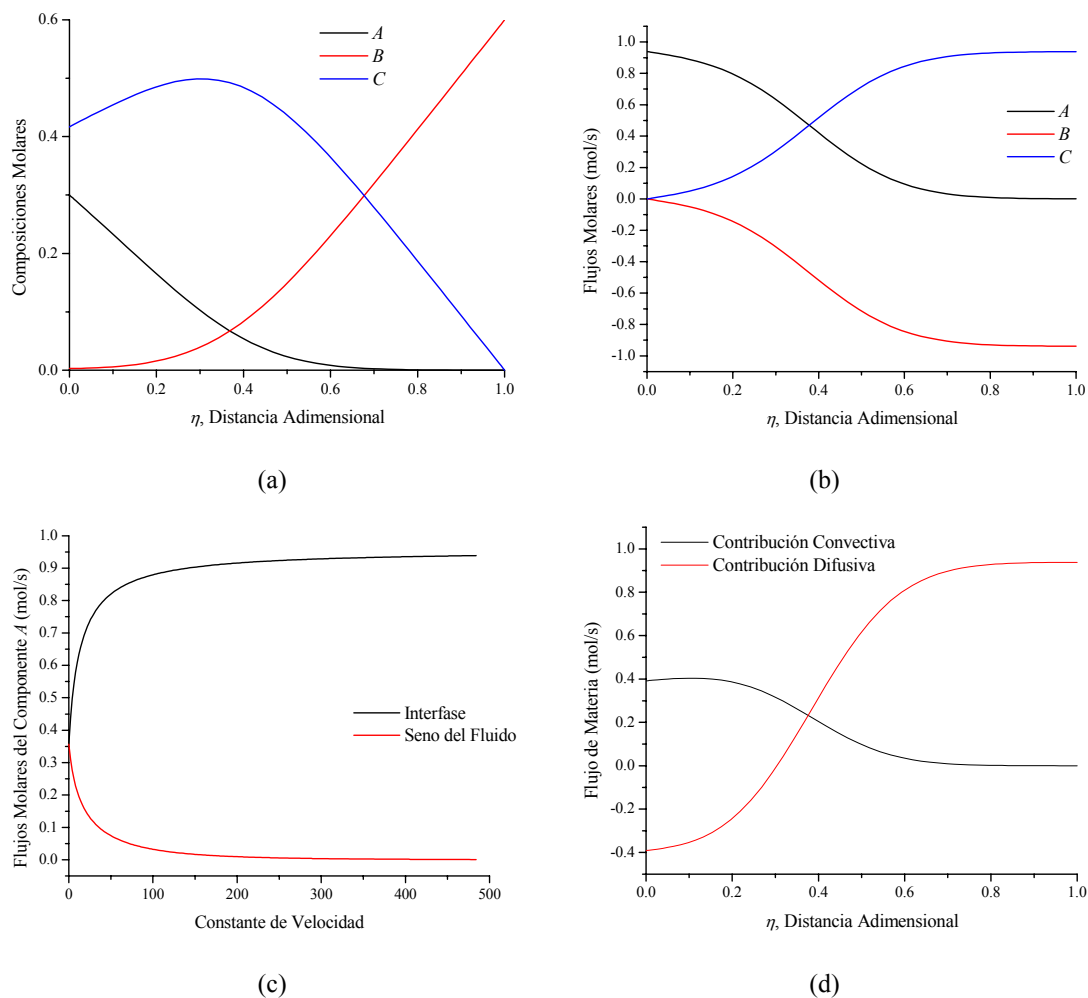


Figura 2-8: Resultados  $A+B \rightarrow C$  con altas velocidades de reacción para la corrida 2. (a) Perfil de composiciones molares. (b) Perfil de flujos molares. (c) Flujos molares del componente A en la interfase y en el seno. (d) Contribuciones al flujo de materia del componente C

En la Figuras 2-8.a y 2-8.b se observa que la reacción ocurre en una franja de la película líquida, es decir, una reacción rápida pero no instantánea. Además se observa, en la Figura 2-8.c, que a medida que aumenta la constante de velocidad, el flujo molar de A en la interfase se vuelve asintótico. Cuando alcanza tal asintotismo es donde se tienen los mayores problemas de convergencia. En la Figura 2-8.d, se puede observar que la contribución convectiva al flujo de materia es importante sólo desde la interfase hasta aproximadamente la mitad de la película, esto debido a que el flujo molar total de los componentes es cero en la misma sección de la película como se puede observar en la Figura 2-8.b. En esta misma figura se puede observar que la contribución difusiva es importante en todos los puntos de la película excepto en  $\eta=0.3$  donde esta vale cero. En todas las corridas el tiempo de cómputo fue menor a 30 segundos.

En la solución de este ejemplo se supuso que los coeficientes de transferencia de masa  $K_{ij}$  de todos los pares componentes son iguales, es decir, el sistema se comporta como lo predice la ley de Fick. Esto se puede corroborar fácilmente con ayuda de la ecuación (2-12) haciendo todos los  $D_{ij}$  iguales, dando como resultado la siguiente ecuación:

$$D_{i,eff} = D_{ij} \quad (2-43)$$

### 2.6.4 Transferencia de masa con reacción química reversible $A+B \leftrightarrow C+D$

En este caso se considera un sistema líquido – vapor a altas concentraciones y con todos los componentes volátiles. El seno del líquido y el de vapor no están en equilibrio físico pero esto sí ocurre en la interfase. En la fase líquida ocurre la siguiente reacción reversible:



Esta reacción se representa por medio de la siguiente ecuación de velocidad:

$$R = k_{01} \left( x_A x_B - \frac{1}{K_{eq}} x_C x_D \right) \quad (2-45)$$

El seno del líquido se asume que está en equilibrio químico. Se define la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ), en función de las composiciones molares, como:

$$K_{eq} = \frac{k_{01}}{k_{02}} = \frac{x_{Cb} x_{Db}}{x_{Ab} x_{Bb}} \quad (2-46)$$

Y podrá tomar valores entre 1 y 100. Los valores de los parámetros y las especificaciones usadas para calcular los perfiles y resolver el sistema son:

$$\begin{array}{ll} \delta_m = 1 \times 10^{-5} \text{ m} & y_{Ab} = 0.25 \\ C_t^L = 1 \times 10^4 \text{ mol} / \text{m}^3 & y_{Bb} = 0.25 \\ C_t^V = 40 \text{ mol} / \text{m}^3 & y_{Cb} = 0.25 \\ k_{01} = 1 \times 10^6 \text{ mol} / \text{m}^3 \cdot \text{s} & y_{Db} = 0.25 \\ & x_{Ab} = 0.1 \\ & x_{Db} = 0.4 \end{array}$$

El espesor de la película se obtuvo de la Figura 2-1, la concentración total de líquido es un valor representativo para esta fase y la de vapor es la concentración de un gas ideal a condiciones normales. Teniendo en cuenta las anteriores especificaciones, la suposición de equilibrio químico en el seno del líquido y el hecho que  $\sum x_{ib}=1$ , se pueden obtener las

siguientes dos expresiones que corresponden a las composiciones de los dos componentes restantes en dicho punto de la película.

$$x_{Bb} = 4 / (8 + 2K_{eq}) \quad (2-47)$$

$$x_{Cb} = K_{eq} / (8 + 2K_{eq}) \quad (2-48)$$

Las ecuaciones (2-47) y (2-48) se obtienen con ayuda de la ecuación (2-46), con los valores asignados a las composiciones de  $A$  y  $D$  en el seno del fluido (0.1 y 0.4 respectivamente) y con la ecuación  $x_{Cb} = 1 - x_{Ab} - x_{Bb} - x_{Db}$ . Además de la anterior información, el problema necesita los valores de los coeficientes de transferencia de masa. En ejemplos anteriores se mostraron y analizaron las principales diferencias que existen entre el modelo de MS y la ley de Fick. Este ejemplo se enfocará principalmente en el efecto que tiene la constante de equilibrio en sistemas bifásicos reactivos.

Los coeficientes de transferencia de masa (extraídos de la Figura (2-4)) son:

$$K_{ij}^V = \begin{bmatrix} - & 0.4 & 0.01 & 0.1 \\ 0.4 & - & 1 & 0.2 \\ 0.01 & 1 & - & 0.03 \\ 0.1 & 0.2 & 0.03 & - \end{bmatrix} \quad K_{ij}^L = \begin{bmatrix} - & 5 \times 10^{-5} & 4 \times 10^{-4} & 1 \times 10^{-5} \\ 5 \times 10^{-5} & - & 2 \times 10^{-4} & 1 \times 10^{-4} \\ 4 \times 10^{-4} & 2 \times 10^{-4} & - & 6 \times 10^{-4} \\ 1 \times 10^{-5} & 1 \times 10^{-4} & 6 \times 10^{-4} & - \end{bmatrix}$$

Todos los coeficientes de transferencia para ambas fases se encuentran dentro del intervalo mostrado en la Figura 2-4. En la interfase vapor – líquido de un sistema isotérmico y termodinámicamente ideal, se tiene la siguiente relación de equilibrio:

$$x_i^I = m_i y_i^I \quad (2-49)$$

Donde  $m_i$  es el coeficiente de distribución termodinámico a una temperatura constante. El sistema está compuesto por cuatro sustancias, de las cuales se conoce:

Tabla 2-10: Especificaciones para el caso de reacción  $A+B \leftrightarrow C+D$

Seno del vapor ( $\eta = -1$ )	Interfase ( $\eta = 0$ )	Seno del líquido ( $\eta = 1$ )
$N_{Ab} = ?$	$N_A = ?$	$N_{Ab} = ?$
$N_{Bb} = ?$	$N_B = ?$	$N_{Bb} = ?$
$N_{Cb} = ?$	$N_C = ?$	$N_{Cb} = ?$
$N_{Db} = ?$	$N_D = ?$	$N_{Db} = ?$
$y_{Ab} = 0.25$	$x_A = m_A y_A$	$x_{Ab} = 0.1$
$y_{Bb} = 0.25$	$x_B = m_B y_B$	$x_{Bb} = 4 / (8 + 2K_{eq})$
$y_{Cb} = 0.25$	$x_C = m_C y_C$	$x_{Cb} = K_{eq} / (8 + 2K_{eq})$
$y_{Db} = 0.25$	$x_D = m_D y_D$	$x_{Db} = 0.4$

En la Tabla 2-10 se observa que no existe diferencia en qué sentido se integren las ecuaciones; en el que se escoja habrá que suponer cuatro variables (flujos molares).

Como en casos anteriores, la convergencia a elevados coeficientes de velocidad directa es muy complicada. Por este motivo hubo que deformar el problema con respecto al parámetro de velocidad de reacción directa (Ilustración 2-1) para obtener una solución al sistema de ecuaciones, tal como se hizo en problemas anteriores. Para la solución del problema se utilizó el paquete matemático MatLab® y sus ayudas de integración. Se usó un computador con 2 GHz de velocidad de procesamiento y 256 MB de memoria RAM. Se utilizó también el método de convergencia de Newton.

Los perfiles para el caso de una reacción reversible con coeficientes de transferencia de masa diferentes son los siguientes:

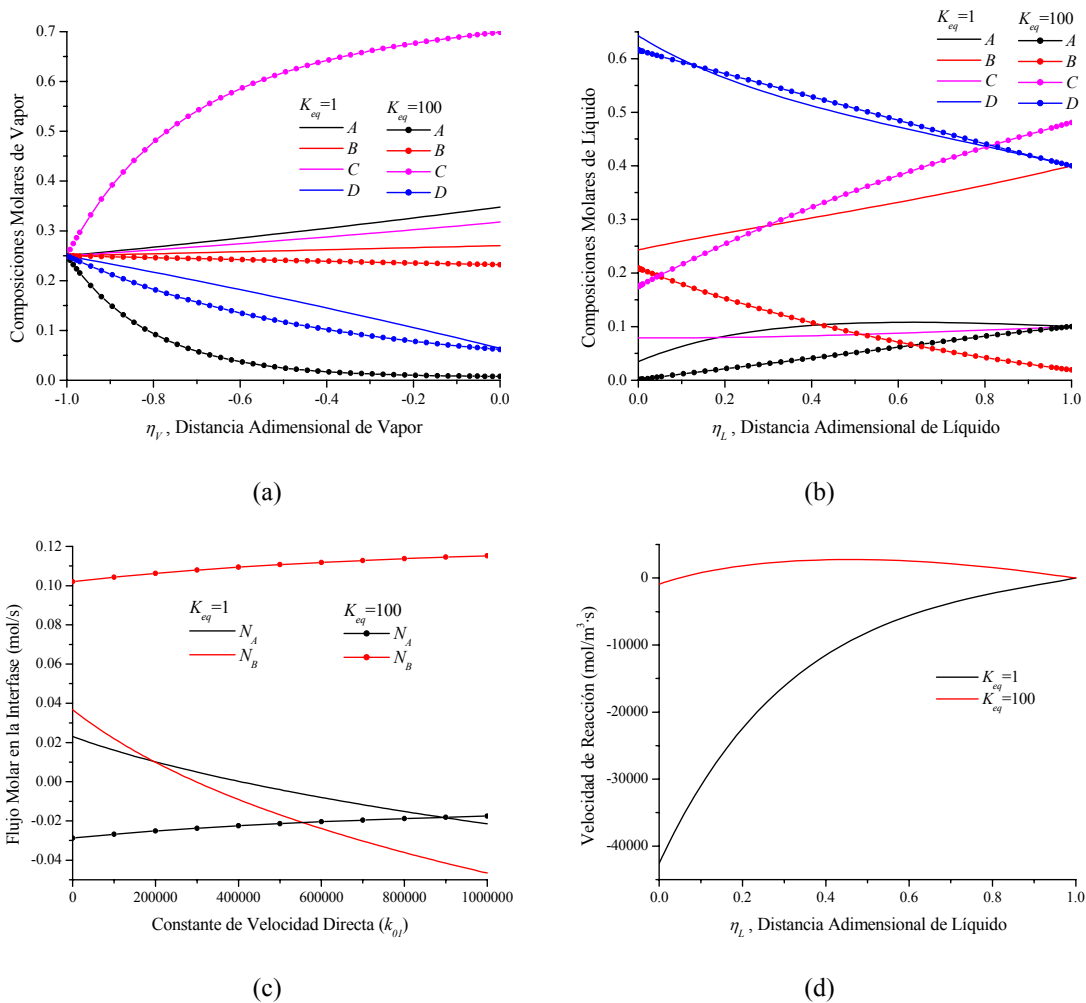


Figura 2-9: Resultados para el caso de una reacción reversible. (a) Composiciones en la fase vapor, (b) en la fase líquida, (c) flujo molar total en la interfase y (d) velocidad de reacción a lo largo de la película líquida

En las Figuras 2-9.a y 2-9.b se puede observar claramente lo mucho que influye la reacción en la separación de mezclas multicomponentes. En estas figuras se observa la gran diferencia que existe entre el perfil de composiciones en ambas fases cuando la reacción se da a distintas condiciones (constantes de equilibrio). Una primera conclusión (indebida) podría ser que de casos como este que se puede tomar ventaja para obtener una separación que de otra forma sería muy difícil. En la Figura 2-9.c se observa que a bajas constantes de equilibrio ( $K_{eq}$ ) y bajas constantes velocidad de reacción directa ( $k_{01}$ ) los flujos molares de  $A$  y  $B$  en la interfase son positivos y decrecen a medida que aumenta la constante de velocidad directa. Esto manifiesta que los componentes  $A$  y  $B$  se dirigen de la fase vapor a la líquida. Se podría pensar que en la fase líquida existe una demanda de reactivos pero no es así. En la Figura 2-9.d se observa que la reacción se está dando en sentido contrario al esperado (signo negativo en la velocidad de reacción), es decir, se están produciendo  $A$  y  $B$ .

Entonces la demanda de  $A$  y  $B$  se explica ya que se deben satisfacer unas condiciones de frontera impuestas en el seno de la fase líquida (se deben cumplir las composiciones de equilibrio químico en esa frontera). Esta condición de operación no es favorable si el objetivo principal de un proceso es la producción de alguno de los productos  $C$  o  $D$ . Caso contrario sucede cuando la constante de equilibrio tiene un valor elevado. En la Figura 2-9.d se observa que cuando la constante de equilibrio tiene un valor alto la velocidad de reacción será positiva en gran parte de la película. Pero en la Figura 2-9.c se observa que el reactivo  $A$  se dirige de la fase líquida a la vapor (flujo molar en la interfase de signo negativo). Esta condición tampoco será favorable si el objetivo del proceso es la producción de  $C$  o  $D$ , ya que este reactivo está “huyendo” de la zona de reacción (fase líquida). Esto mismo ocurre cuando la constante de equilibrio es baja y la constante de velocidad de reacción es elevada (se observa que tanto  $A$  como  $B$  fluyen hacia la fase vapor). De los anteriores resultados podemos concluir que un análisis de este tipo es necesario cuando se va a proponer un proceso de reacción-separación (tal como la destilación reactiva). Se deben analizar las condiciones de reacción y las condiciones de equilibrio para las cuales el proceso será favorable, es decir, las condiciones de este deben asegurar que exista la reacción en el sentido deseado, que los reactivos estén en permanente contacto con la zona de reacción y que la separación de los componentes (debido al equilibrio líquido-vapor) favorezca también el mismo proceso.

### **2.6.5 Transferencia de masa y energía con reacción química $A \rightarrow C$**

Este ejemplo es similar al isotérmico con el mismo esquema de reacción. Se supondrá que un gas puro  $A$  se absorbe en un solvente  $S$  que contiene un componente químicamente inerte  $B$ . La reacción obedece una cinética de primer orden. El solvente  $S$ , el componente  $B$  y el producto  $C$  son no volátiles y las fracciones molares de  $A$  y de  $C$  en el seno del líquido son cero. Las propiedades físicas y los coeficientes binarios de transferencia de masa se tomaron con los mismos valores del caso isotérmico.

Recordemos que a partir de la frontera entre la película de transferencia de masa y la película de transferencia de calor ( $1 \leq \eta \leq Le'$ ), se aplica y resuelve la ecuación (2-20).

El sistema está compuesto por cuatro sustancias ( $A, B, C, S$ ) de las cuales se conoce la información mostrada en la Tabla 2-11:

Tabla 2-11: Especificaciones para el caso de reacción  $A \rightarrow C$  no isotérmico

Interfase	Seno del fluido
$N_A = ?$	$N_A = ?$
$N_B = 0$	$N_B = 0$
$N_C = 0$	$N_C = ?$
$N_S = 0$	$N_S = 0$
$x_A = \text{Especificación}$	$x_A = 0$
$x_B = ?$	$x_B = \text{Especificación}$
$x_C = ?$	$x_C = 0$
$E = \text{Ecuación (2-50)}$	$E = ?$
$T = ?$	$T = \text{Especificación}$

La ecuación para calcular el flujo de energía en la interfase es la siguiente:

$$E = N_{AI} H_{AI}^V \quad (2-50)$$

Es decir, la energía justo en la interfase involucra el flujo molar de  $A$  en este punto y su entalpía de vapor, ya que solo  $A$  es volátil. Las ecuaciones se resolverán con las siguientes especificaciones:

$$\begin{aligned} \delta_m &= 1 \times 10^{-5} \text{ m} & H_{i,Tref}^{Liquido} &= -100000 \text{ J/mol} \\ C_t &= 1 \times 10^4 \text{ mol/m}^3 & h &= 500 \text{ W/m}^2\text{K} \\ C_{pi} &= 0 & Le &= 10 \\ T_{bulk} &= 300\text{K} & E_a &= 25000 \text{ J/mol} \\ H_{i,Tref}^{vapor} &= 50000 \text{ J/mol} & E_D &= 10000 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

El espesor de la película de transferencia se obtuvo de la Figura 2-1, la concentración total es un valor representativo para líquidos y los otros datos se extrajeron del artículo de Frank, et al, 1995a.

En los ejemplos previos se han estudiado los efectos de los coeficientes de transferencia de materia, los efectos de la teoría de transferencia utilizada y las diferencias que existen entre sistemas diluidos y concentrados. En este caso no se estudiará nada nuevo. Se mostrarán los perfiles de alguna de las corridas realizadas y se analizarán brevemente tales gráficas. Se compararán ambas teorías para la transferencia de masa en un sistema concentrado.

Se realizaron principalmente tres tipos de corridas, una a composiciones molares bajas y  $K_{ij}$  iguales (corrida 1) y las otras a composiciones molares elevadas a iguales (corrida 2) y diferentes  $K_{ij}$  (corrida 3). Los valores de las constantes de velocidad y de las composiciones molares utilizadas en cada corrida se muestran en la Tabla 2-12:

Tabla 2-12: Condiciones utilizadas en el caso de reacción  $A \rightarrow C$  no isotérmico

Corrida	$x_{A1}$	$x_{Bb}$	$k_0$
1	0.003	0.006	$3 \times 10^{11}$
2	0.300	0.600	$1 \times 10^8$
3	0.300	0.600	$8 \times 10^7$

Los coeficientes de transferencia binarios en la interfase ( $K_{ij0}$ ) se suponen todos iguales con un valor de  $1 \times 10^{-4}$  (Figura 2-4), excepto para el último caso de estudio donde tendrán valores de:

Tabla 2-13: Coeficientes de transferencia de masa

$K_{ij}$	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>S</i>
<i>A</i>	-	$3 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$
<i>B</i>	$3 \times 10^{-4}$	-	$4 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-5}$
<i>C</i>	$3 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-4}$	-	$2 \times 10^{-4}$
<i>S</i>	$1 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-4}$	-

Los valores de los coeficientes de transferencia de masa mostrados en la Tabla 2-13 están comprendidos dentro del intervalo mostrado en la Figura 2-4. Para la solución del problema se utilizó el paquete matemático MatLab® y sus ayudas de integración. Se usó un computador con 2 GHz de velocidad de procesamiento y 256 MB de memoria RAM. Se utilizó también el método de convergencia de Newton.

Se analizarán los resultados para la corrida número 3 por ser esta la más compleja de las tres ya que se trata de un sistema concentrado con  $K_{ij}$  diferentes.

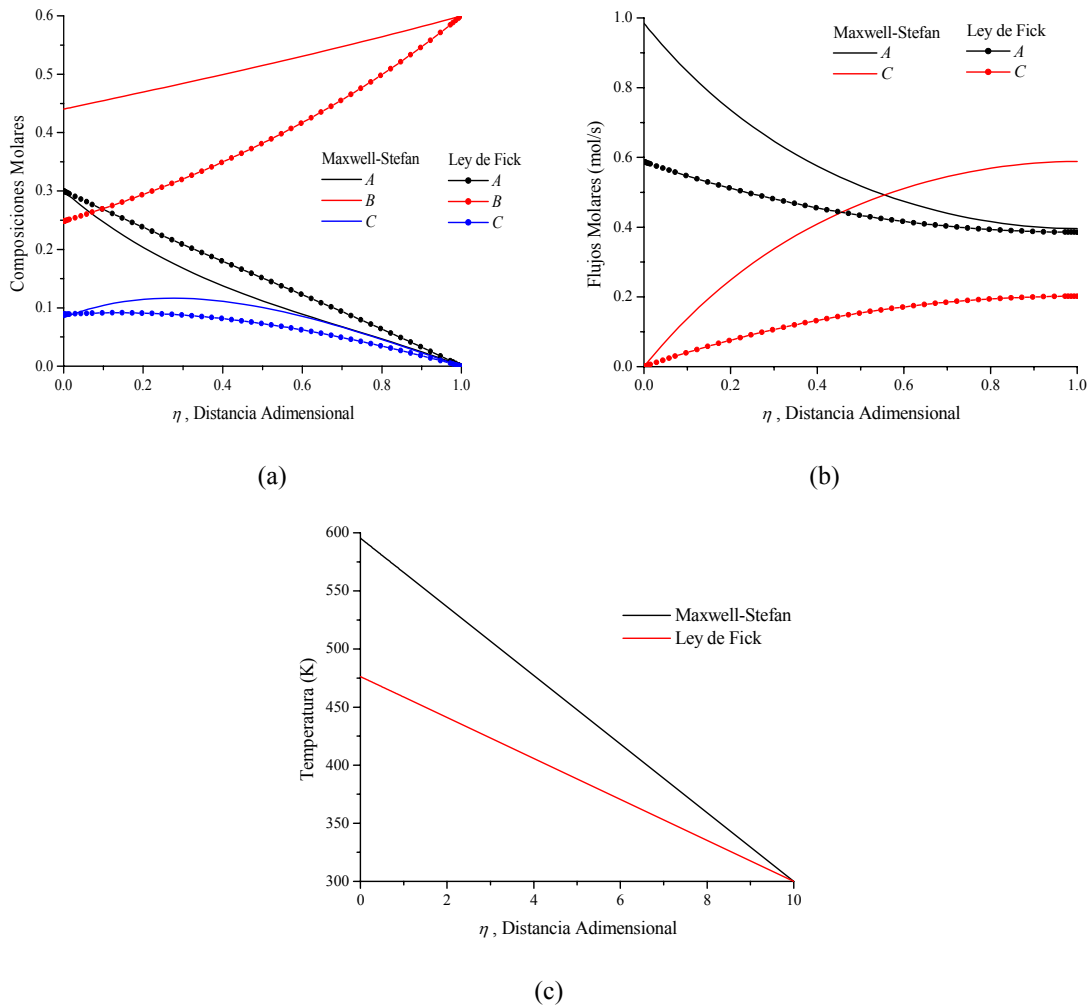


Figura 2-10: Resultados para el ejemplo  $A \rightarrow C$  en la corrida 3. (a) Perfil de composiciones. (b) Flujos molares y (c) perfil de temperatura

Por ser este un sistema concentrado se esperaba que existiera grandes diferencias en los perfiles de composiciones (Figura 2-10.a) y temperatura (Figura 2-10.c). Como se puede notar en la Figura 2-10.b, los dos modelos para la transferencia de masa arrojan resultados muy diferentes en los valores de los flujos molares de las especies que intervienen en la reacción. Es por este motivo que existen grandes inequidades en los perfiles de composiciones. Como se mencionó anteriormente, los flujos molares influyen directamente en el cálculo de la contribución convectiva al flujo de energía. Este es un motivo que explica la gran brecha que existe en la temperatura de la interfase ( $\eta=0$ ) (alcanzando valores superiores a los 100 K) y la gran diferencia que existe entre los perfiles de temperatura obtenidos con el modelo de MS y la teoría de la ley de Fick. Se corrobora entonces la importancia de la escogencia de un modelo preciso que represente bien el fenómeno físico.

## 2.6.6 Transferencia de masa y energía con reacción química $A+B \rightarrow C$

Este caso es similar al ejemplo isotérmico. Se harán las mismas suposiciones, es decir, se considerarán los componentes  $B$ ,  $C$  y el solvente  $S$  como no volátiles y será un sistema termodinámicamente ideal.

El sistema está compuesto por cuatro sustancias ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $S$ ) de las cuales se conoce:

Tabla 2-14: Especificaciones para el caso de reacción  $A+B \rightarrow C$  no isotérmico

Interfase	Seno del fluido
$N_A = ?$	$N_A = ?$
$N_B = 0$	$N_B = ?$
$N_C = 0$	$N_C = ?$
$N_S = 0$	$N_S = 0$
$x_A = \text{Especificación}$	$x_A = 0$
$x_B = ?$	$x_B = \text{Especificación}$
$x_C = ?$	$x_C = 0$
$E = \text{Ecuación (2-50)}$	$E = ?$
$T = ?$	$T = \text{Especificación}$

Con la ecuación (2-50) se calcula el flujo de energía en la interfase. Es necesario aclarar que se deberán suponer cuatro variables en la interfase ( $N_A$ ,  $x_B$ ,  $x_C$ ,  $T$ ) y comprobar con cuatro variables en el seno del líquido ( $x_A$ ,  $x_B$ ,  $x_C$ ,  $T$ ) (como se puede observar en la Tabla 2-14) teniendo en cuenta de utilizar la ecuación correspondiente al flujo de energía después de  $\eta=1$ . En este ejemplo se tomaron los mismos valores de entalpía, capacidad calorífica, coeficiente de transferencia de masa y calor, y demás propiedades que aparecen en el caso de la reacción no isotérmica  $A \rightarrow C$ .

Se realizaron principalmente tres tipos de corridas, una a composiciones molares bajas y  $K_{ij}$  iguales (corrida 1) y las otras a composiciones molares elevadas a iguales (corrida 2) y diferentes  $K_{ij}$  (corrida 3), con los datos mostrados en la Tabla 2-15:

Tabla 2-15: Especificaciones para el caso  $A+B \rightarrow C$  no isotérmico

Corrida	$x_{AI}$	$x_{Bb}$	$k_0$
1	0.003	0.006	$4 \times 10^{11}$
2	0.300	0.600	$1 \times 10^9$
3	0.300	0.600	$1 \times 10^9$

Para la solución del problema se utilizó el paquete matemático MatLab® y sus ayudas de integración. Se usó un computador con 2 GHz de velocidad de procesamiento y 256 MB de memoria RAM. Se utilizó también el método de convergencia de Newton.

Los resultados de las tres distintas corridas son:

Corrida 1:

$$x_{A1} = 0.003 ; x_{B1} = 0.006 ; K_{ij} \text{ iguales.}$$

Este problema se trata de un ejemplo a bajas concentraciones de los componentes y con coeficientes de transferencia de masa iguales, lo que lo convierte en un problema que se puede representar perfectamente por la ley de Fick. Los perfiles de composiciones y temperatura se muestran en la Figura 2-10.

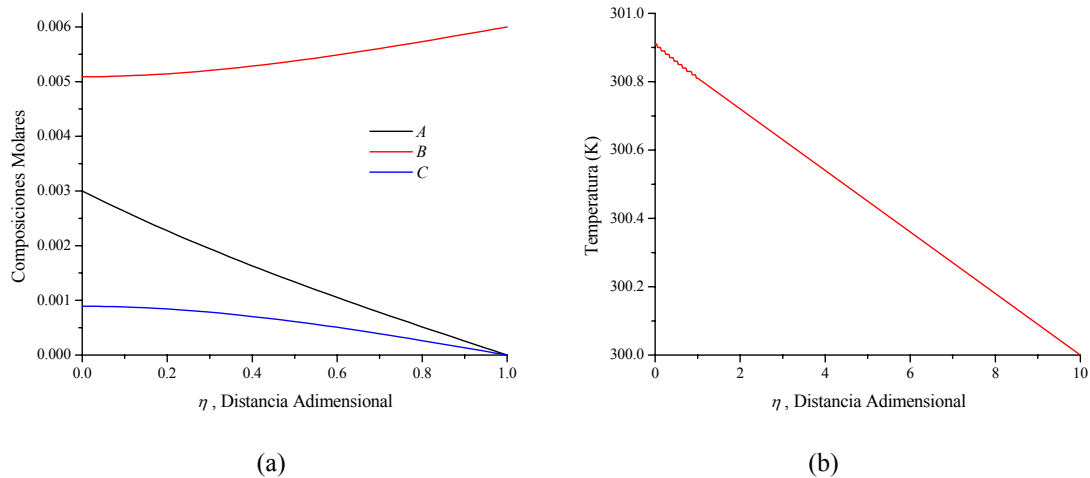


Figura 2-11: (a) Perfil de composiciones y (b) temperatura para el caso  $A+B \rightarrow C$  en sistemas diluidos

Los perfiles de composiciones (Figura 2-11.a) y temperatura (Figura 2-11.b) son iguales para ambos modelos de transferencia de masa (Fick y MS). Este hecho puede explicarse de varias formas:

- a. Se está tratando con un sistema diluido donde la ley de Fick funciona adecuadamente.
- b. Los coeficientes binarios de transferencia de masa son iguales, lo que lleva a que ambos modelos representen el fenómeno físico de igual forma. Esto se debe a que la difusividad efectiva es la difusividad de  $i$  con respecto a la mezcla considerándola como un solo componente. Entonces, cuando los coeficientes de transferencia de masa son iguales, las difusividades efectivas también lo son porque la interacción de cada uno de los componentes en el fenómeno es de igual magnitud.

Como se puede apreciar en la Figura 2-11.b los efectos caloríficos para un sistema diluido no son relevantes y el sistema podría asumirse como isotérmico.

Corrida 2:

$$x_{A1} = 0.3; x_{B1} = 0.6; K_{ij} \text{ iguales.}$$

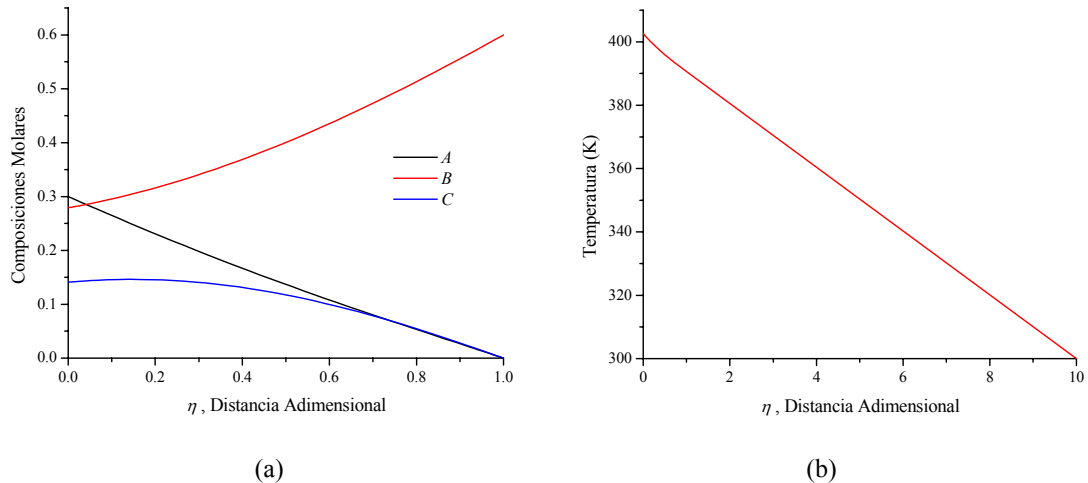


Figura 2-12: (a) Perfil de composiciones y (b) temperatura para el caso  $A+B \rightarrow C$  en sistemas concentrados

En la Figura 2-12 se observa que se obtiene perfiles iguales de los modelos de Fick y MS (explicado por el punto b en el análisis de los resultados de la corrida 1). En estas figuras se observa que el perfil de composiciones de los tres componentes (Figura 2-12.a) presenta la tendencia esperada: en la cercanía de  $\eta=0$  es donde se debe encontrar la mayor cantidad del componente  $A$  por la absorción de este en la película líquida. La tendencia del perfil del componente  $B$  se explica porque no es volátil y además su velocidad de consumo en esta zona es mayor que en cualquier otra, dada la mayor concentración de  $A$ . La diferencia de temperatura entre la interfase y el seno del líquido es mayor en sistemas concentrados, como se puede concluir al comparar las Figuras 2-11.b y 2-12.b. Esto debido a que la velocidad de reacción es mayor y, por lo tanto, los efectos caloríficos tienen un valor importante, disminuyendo o incrementado la temperatura en la interfase, dependiendo de si la reacción es endotérmica o exotérmica respectivamente. En este caso, los efectos térmicos son muy importantes y no pueden ser despreciados.

Corrida 3:

$$x_{A1} = 0.3; x_{B2} = 0.6; K_{ij} \text{ diferentes.}$$

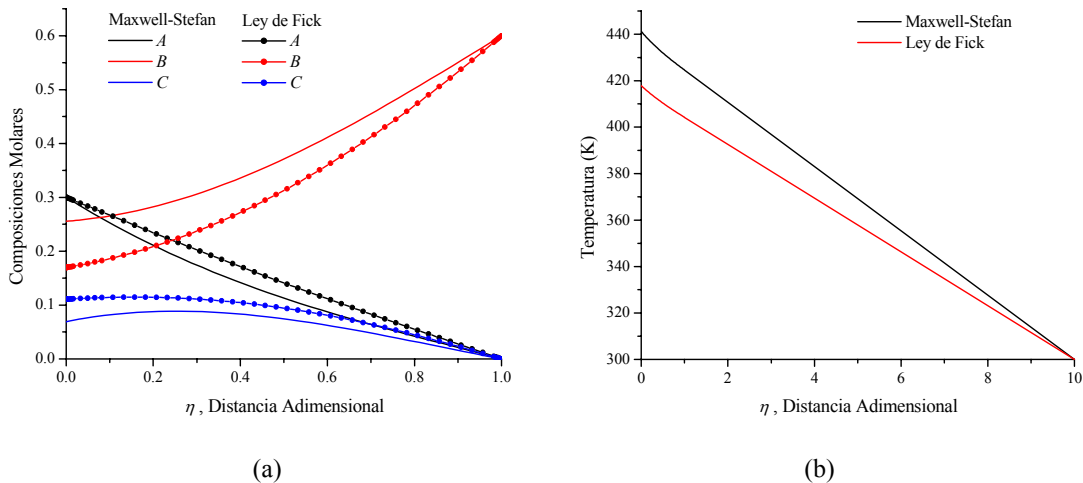


Figura 2-13: Comparación de la ley de Fick y la teoría de MS. (a) Perfil de composiciones molares. (b) Perfil de temperatura

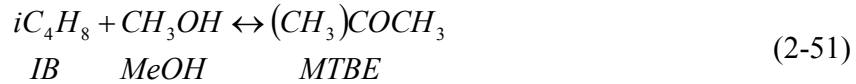
En este caso los perfiles obtenidos por la ley de Fick y MS (Figura 2-13) son diferentes ya que el sistema es concentrado y los coeficientes de transferencia de los componentes son distintos. Esto obviamente modifica el perfil de temperatura (Figura 2-13.b) porque la contribución convectiva al flujo de energía depende de los flujos de materia y estos no se predicen de forma equivalente por ambas leyes. Para el caso de la ley de Fick, la difusividad efectiva representa la difusividad del componente  $i$  en la mezcla, tomándola como un solo componente, es decir, no tiene en cuenta las interacciones entre el componente  $i$  y cada uno de los otros componentes. Tales interacciones sí se tienen en cuenta en el modelo de MS lo que lo hace más acorde con el fenómeno físico de interacción de masa. Por lo tanto, la teoría de MS sería la más apropiada para modelar los fenómenos de transferencia de materia en los que intervienen más de dos componentes, si la ley de Fick está restringida por las condiciones del problema y/o si se requiere ser más precisos con el fenómeno físico.

### 2.6.7 Producción de MTBE. Estudio de la transferencia de masa y energía

Ya se han estudiado a fondo los resultados que se obtienen con el modelo de MS y con la ley de Fick. Ahora se pretende aplicar toda la experiencia y análisis que se lograron en el desarrollo de tales ejemplos hipotéticos, a un caso real como lo es la producción de MTBE (Metil Tert-Butil Éter).

Se tratará ahora un caso muy estudiado en sistemas de reacción – separación tal como la destilación reactiva. El sistema está compuesto por una mezcla de tres

componentes los cuales son isobutileno (IB), metanol (MeOH) y metil ter-butil éter (MTBE). La reacción es de la siguiente forma:



La ecuación cinética de síntesis de MTBE presenta la siguiente formulación (Xu, et al, 1995):

$$R_{MTBE} = k_1 C_{IB} - k_2 C_{MTBE} \quad (2-52)$$

Donde  $R_{MTBE}$  es la velocidad de reacción del MTBE en (kmol/kg de cat. s)  $C_i$  es la concentración del componente  $i$  en ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ), y  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes de velocidad directa e inversa en ( $\text{m}^3/\text{kg de cat. mol}$ ), respectivamente. Éstas están representadas por la ecuación de Arrhenius (Xu, et al, 1995):

$$k_1 = 36.34 \exp\left(\frac{-42000}{R_g T}\right) \quad (2-53.a)$$

$$k_2 = 4.061 \times 10^{11} \exp\left(\frac{-116500}{R_g T}\right) \quad (2-53.b)$$

Donde  $R_g$  es la constante de los gases ideales (8.314 kJ/(kmol·K)) y  $T$  es la temperatura en K.

Se estudiará entonces el comportamiento de este sistema en un problema de transferencia de masa y calor cerca de una interfase, la cual se encuentra en equilibrio líquido - vapor y donde ocurre una reacción en la fase líquida. Además se supondrá que el seno del líquido se encuentra en equilibrio químico, es decir, allí la velocidad de reacción es nula y por lo tanto:

$$x_{IB} = \frac{1 - x_{MeOH}}{1 + K_{eq}} \quad (2-54)$$

$$x_{MTBE} = 1 - \frac{1 - x_{MeOH}}{1 + K_{eq}} - x_{MeOH} \quad (2-55)$$

Las ecuaciones (2-54) y (2-55) presentan una deducción similar al problema de la reacción reversible aplicada a un caso hipotético (sección 2.6.4). Donde  $K_{eq}$  es la constante de equilibrio que está definida por:

$$K_{eq} = 8.9485 \exp\left(\frac{74500}{R_g T_{bL}}\right) \quad (2-56)$$

Los modelos utilizados para representar el equilibrio líquido-vapor (ELV) fueron la ecuación de Peng Robinson (Reid et al, 1987) para la fase vapor y el método de contribución de grupos UNIFAC Dortmund (Gmehling et al, 1993) para la fase líquida.

Los espesores de las películas en ambas fases se tomaron “arbitrariamente” dentro del rango sugerido por Taylor & Krishna, 1993 y representados aquí en la Figura 2-1. Estos espesores fueron de  $1 \times 10^{-4}$  m para la fase vapor y  $1 \times 10^{-5}$  m para la fase líquida, tanto para transferencia de masa como de calor. Esta forma “arbitraria” de selección de los espesores fue necesaria hacerla debido al desconocimiento de expresiones para obtener tales espesores para los problemas aquí tratados. De hecho, se encontró una referencia en la cual existe una ecuación para calcular sólo el espesor de la película líquida pero allí mismo se hace énfasis en que esta expresión no es muy acertada (Bollen, 1999).

Para solucionar completamente este problema es necesario especificar, como lo indica el análisis de grados de libertad,  $(2n)$  variables, es decir, 6 variables en total. Estas variables son las composiciones en los senos de ambas fases (6), teniendo en cuenta que en el seno de la fase líquida existe equilibrio químico (ecuaciones (2-54) y (2-55)). Tales especificaciones se muestran en la Tabla 2-16:

Tabla 2-16: Condiciones de frontera para la producción de MTBE

Seno del vapor	Seno del líquido
$y_{IB} = 0.33$	$x_{IB}$ ecuación (2-54)
$y_{MeOH} = 0.33$	$x_{MeOH} = 0.1$
$y_{MTBE} = 0.33$	$x_{MTBE}$ ecuación (2-55)

A continuación se explicará breve pero claramente la forma de resolver sistemas como los que encontramos en destilación reactiva o, en general, en operaciones de reacción – separación. Estos problemas interfaciales no isotérmicos son un poco difíciles de comprender. En un sistema bifásico con temperatura variable en el cual las fases se encuentran relacionadas por una interfase común, sólo se deben realizar  $(2n)$  especificaciones, tal como lo indica el análisis de grados de libertad. Estas especificaciones, generalmente, son las composiciones molares en ambos senos bien mezclados. Nótese que en ningún momento se especifica alguna temperatura. El motivo de esto es que el sistema reactivo comprendido de dos fases conectadas por medio de una interfase que se encuentra en ELV se encuentra principalmente restringido por el equilibrio fásico. Será difícil de notar para algunos y mucho más difícil de explicar para nosotros pero la temperatura en los senos de los fluidos es dependiente de la temperatura en la interfase.

Las afirmaciones anteriores serán completamente comprendidas cuando el lector se anime a realizar el sencillo ejemplo mostrado aquí. Para tal fin se muestra a continuación, en la Ilustración 2-2, un diagrama de bloques que contiene el algoritmo a seguir en la solución del problema.

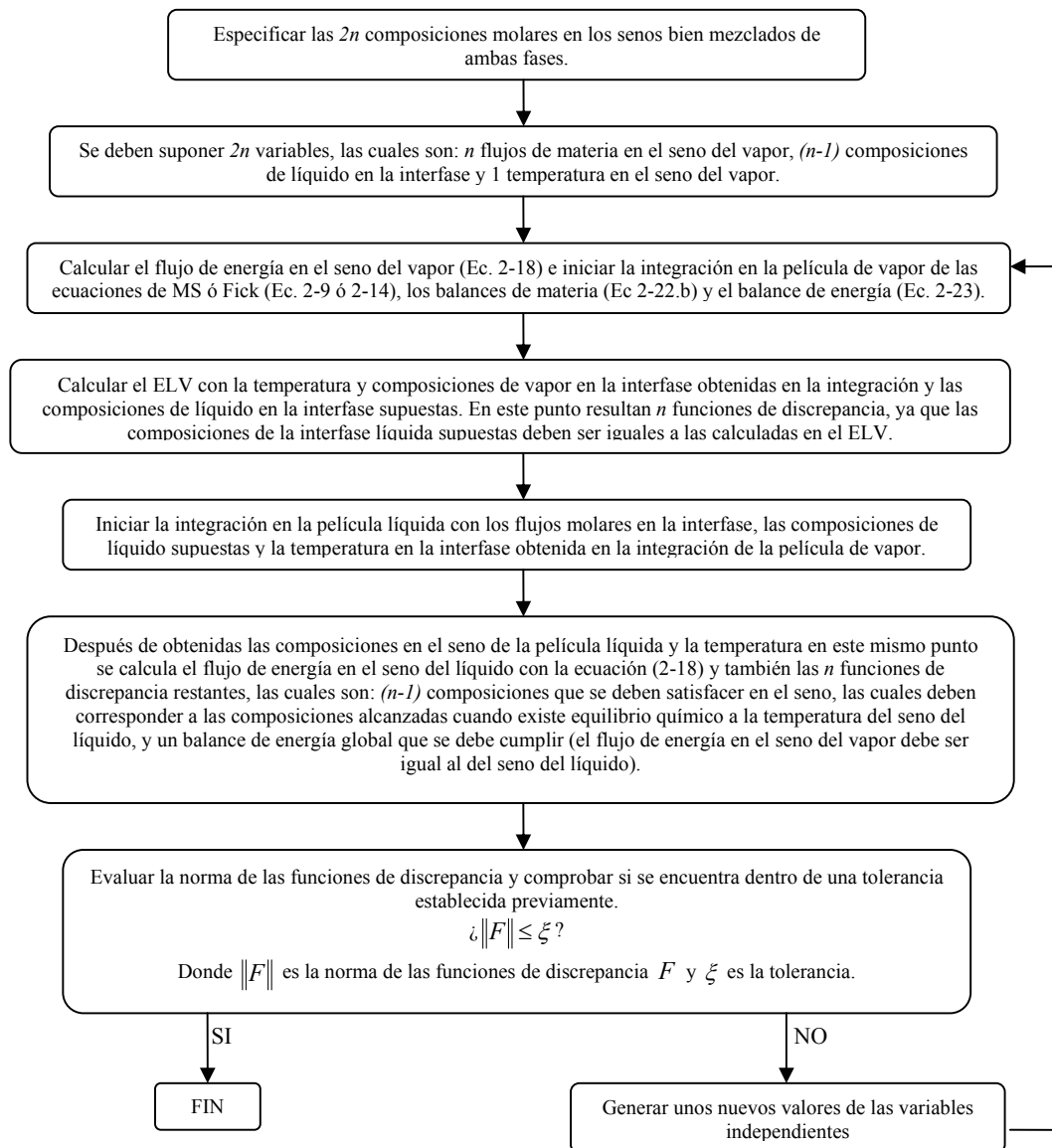


Ilustración 2-2: Algoritmo para resolver problemas de transferencia de masa y energía en sistemas bifásicos.

A la tolerancia ( $\xi$ ) usada para resolver el problema aquí mostrado se le asignó un valor de  $1 \times 10^{-6}$ . Para la solución del problema se utilizó el paquete matemático MatLab® y sus ayudas de integración. Se usó un computador con 2 GHz de velocidad de procesamiento y 256 MB de memoria RAM. Se utilizó también el método de convergencia de Newton.

Teniendo en cuenta todas las especificaciones y el algoritmo presentado en la Ilustración 2-2, se obtuvieron los siguientes resultados:

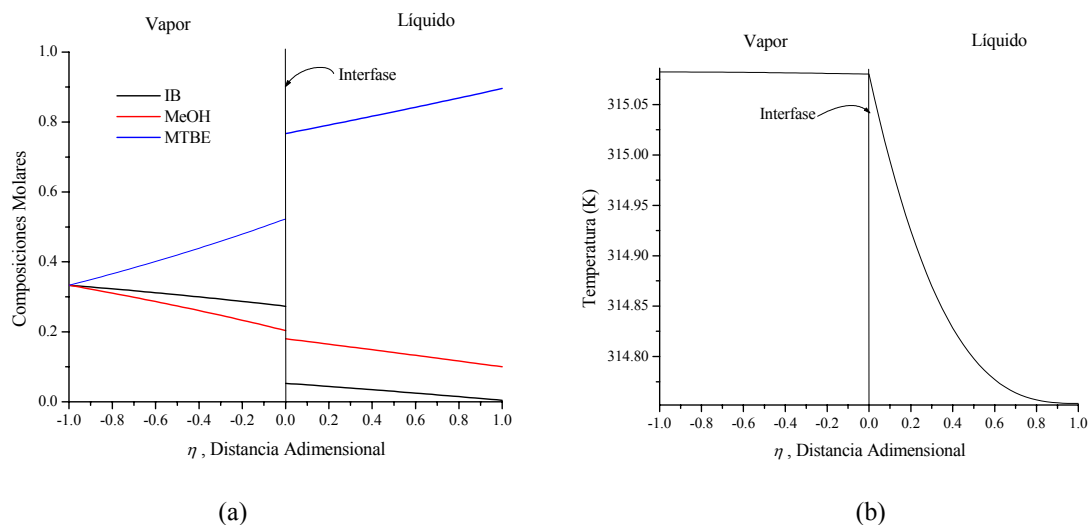


Figura 2-14: Sistema reactivo para la producción de MTBE. (a) Perfil de composiciones y (b) perfil de temperatura

En la Figura 2-14, el valor de -1 en la distancia adimensional corresponde al seno de la fase vapor, 0 corresponde a la interfase y 1 al seno de la fase líquida.

En el perfil de composiciones, Figura 2-14.a, se puede observar que, a pesar de ser la película tan delgada (para ambas fases menor a 1 mm), las composiciones de todos los componentes tienen un cambio significativo entre la interfase y el seno bien mezclado. Esto no ocurre con la transferencia de energía. Como se puede apreciar en el perfil de temperatura, Figura 2-14.b, ésta no varía considerablemente a lo largo de ambas películas. Por tanto, en este caso y en muchos otros, como se ha reportado en la literatura (Krishnamurthy & Taylor, 1985a,b; Taylor & Krishna, 1993; Alopaeus, et al, 2000; Torres, et al, 2000), la suposición de sistemas isotérmicos es muy acertada. El perfil de temperatura (Figura 2-14.b) tiene forma curva debido a la contribución convectiva al flujo total de energía la cual es función fuerte de los flujos molares de todos los componentes.

## 2.7 Conclusiones

En este capítulo se ha planteado un modelo que describe la transferencia simultánea de masa y energía en un sistema de dos fases unidas por una interfase común. La transferencia de masa se modeló usando tanto la ley de Fick como la teoría de Maxwell-Stefan (MS) para un sistema termodinámicamente ideal en lo que respecta a la transferencia de masa. Las ecuaciones diferenciales y algebraicas se resolvieron numéricamente con ayuda del paquete matemático MatLab® y algunas de sus herramientas. Se simuló los siguientes sistemas:

- Transferencia de masa sin reacción.
- Transferencia de masa con altas velocidades de reacción  $A \rightarrow C$ .

- Transferencia de masa con altas velocidades de reacción  $A+B\rightarrow C$ .
- Transferencia de masa con reacción reversible  $A+B\leftrightarrow C+D$ .
- Transferencia de masa y energía con reacción  $A\rightarrow C$ .
- Transferencia de masa y energía con reacción  $A+B\rightarrow C$ .
- Producción de MTBE. Estudio de la transferencia de masa y energía.

En todos los sistemas planteados se obtuvieron resultados satisfactorios y se superaron los problemas de convergencia (especialmente en los sistemas con altas velocidades de reacción) por medio de la deformación monoparamétrica. Esta técnica demostró ser muy adecuada para este tipo de problemas. Los resultados más notorios se obtuvieron en los casos no isotérmicos y a altas composiciones molares, ya que el perfil de temperatura muestra un elevado gradiente en una muy corta distancia (0.1 mm).

Se demostró además que la teoría de MS y la ley de Fick representan el fenómeno de transferencia de masa de forma diferente. Se mostraron casos en los que ambas teorías arrojan iguales resultados. Tales casos comprenden bajas concentraciones e/o iguales coeficientes de transferencia de masa entre los pares componentes ( $K_{ij}$ ). El modelo que se seleccione para representar el fenómeno de transferencia de masa influirá también en el perfil de temperatura, como quedó demostrado en las Figuras 2-10.c y 2-13.b. Esto debido a que el flujo de energía se compone de dos contribuciones y una de ellas, la convectiva, está directamente relacionada con los flujos de materia de cada componente.

En muchos procesos de separación, como absorción y destilación (convencionales y reactivas) la transferencia de masa es la principal, sino la única, causante de la separación. Por tanto, en la gran mayoría de operaciones de separación donde se presenta contacto de dos o más fases, el fenómeno de transferencia de masa es necesario tenerlo presente en el modelamiento y simulación del mismo. Los efectos energéticos también juegan un papel muy importante en muchos de estos procesos y, por lo tanto, no pueden ser despreciados, principalmente en sistemas donde se podrían generar altos gradientes de temperatura, por ejemplo, procesos de absorción y absorción reactiva, como lo demuestran las Figuras 2-10.c, 2-12.b y 2-13.b.

El modelo que se muestra en este trabajo es muy general y es aplicable a procesos que involucren la transferencia de masa y energía a través de una interfase vapor – líquido y en el cual se presenta reacción en la fase líquida. Puede servir como punto de partida para entender un proceso de reacción - separación y llegar a modelar y simular una columna de gran tamaño aplicando alguna modificación al algoritmo aquí mostrado.

## 2.8 Bibliografía

- [1] Allgower, E. L. & Georg, K. 'Numerical Continuation Methods. An Introduction'. Springer, 1992.

- [2] Alopaeus, V. & Aittamaa, J.  
 ‘Appropriate Simplifications in Calculation of Mass Transfer in a Multicomponent Rate-Based Distillation Tray Model’.  
*Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 2000, 4336-4345.
- [3] Bird, R. B., Stewart, W. E. & Lightfoot, E. N.  
 ‘Transport Phenomena’  
 John Wiley & Sons, 2002.
- [4] Bollen, A. M.  
 ‘Collected tales on mass transfer in liquids’.  
 Ph. D. Tesis, 1999.
- [5] Frank, M. J. W., Kuipers, J. A. M., Versteeg, G. F., & Van Swaaij, W. P. M.  
 ‘Modeling of Simultaneous Mass and Heat transfer with Chemical Reaction Using the Maxwell – Stefan Theory – I. Model Development and Isothermal Study’.  
*Chem. Eng. Sci.*, **50**, 1995a, 1645 -1659.
- [6] Frank, M. J.W., Kuipers, J. A. M., Krishna, R., & Van Swaaij, W. P. M.  
 ‘Modeling of Simultaneous Mass and Heat transfer with Chemical Reaction Using the Maxwell – Stefan Theory – II. Non-Isothermal Study’.  
*Chem. Eng. Sci.*, **50**, 1995b, 1661 -1671.
- [7] Gmehling, J., Li, J. & Schiller, M.  
 ‘A modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties’.  
*Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1993, 178-193.
- [8] de Groot, S. R.  
 ‘Termodinámica de los procesos irreversibles’.  
 Alambra, 1968.
- [9] Kooijman, H. A. & Taylor, R.  
 ‘Estimation of Diffusion Coefficients in Multicomponent Liquid Systems’.  
*Ind. and Eng. Chem. Res.*, **30**, 1991, 1217-1222.
- [10] Krishnamurthy, R. & Taylor, R.  
 ‘A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes. Part 1: Model Description and Method of Solution’.  
*AIChE J.*, **31**, 1985a, 449-455.
- [11] Krishnamurthy, R. & Taylor, R.  
 ‘A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes. Part 2: Comparison with Experiment’.  
*AIChE J.*, **31**, 1985b, 456-465.

- [12] Reid, R. C., Prausnitz, J. M. & Poling, B. E.  
'The Properties of Gases and Liquids'.  
McGraw-Hill, 1987.
- [13] Sanchez, C. A.  
'Modelación y Simulación de Columnas de Destilación Reactiva por Etapas de Equilibrio'.  
Trabajo presentado para optar al título de ingeniero químico.  
Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales. 2004.
- [14] Sherwood, T. K.  
'Absorption and Extraction'.  
McGraw-Hill, 1937
- [15] Taylor, R. & Krishna, R.  
'Multicomponent Mass Transfer'.  
Wiley, 1993.
- [16] Torres, L. G., Martins, F. J. D., & Bogle, I. D. L.  
'Comparison of a Reduced Order Model for Packed Separation Processes and a Rigorous Nonequilibrium Stage Model'.  
*Braz. J. Chem. Eng.*, **17**, Diciembre 2000.
- [17] Wesselingh, J. A. & Krishna, R.  
'Mass Transfer in Multicomponent Mixtures'  
Delf University Press, 2000.
- [18] Xu, X., Zheng, Y. & Zheng, G.  
'Kinetics and Effectiveness of Catalyst for Synthesis of Methyl *tert*-Butyl Ether in Catalytic Distillation'.  
*Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1995, 2232-2236.

# 3

## ***MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DE COLUMNAS DE DESTILACIÓN CONTINUAS EN ESTADO ESTABLE SEGÚN LOS MODELOS DE NO-EQUILIBRIO***

---

## ***Resumen***

En este capítulo se presentan los modelos de equilibrio y de no-equilibrio aplicados a una columna de destilación bifásica, con sus respectivos análisis de grados de libertad. Se expone detalladamente el modelo de no-equilibrio con el propósito de entender el complejo comportamiento de la transferencia de masa, utilizando la teoría de Maxwell-Stefan, y la transferencia de energía en la columna. Los métodos utilizados para resolver la columna según los modelos de equilibrio y de no-equilibrio son el de Newton y el de continuación por homotopía. Se propone además una estrategia de generación de estimados iniciales de las variables independientes que facilita la convergencia del problema. Inicialmente se resuelve un problema donde se comparan los modelos de equilibrio y no equilibrio para una columna de destilación de platos perforados para el sistema Agua (1)-Etanol (2)-Metanol (3). Posteriormente se resuelven dos columnas de destilación de no-equilibrio empacadas, una para el mismo sistema anterior y la otra para el sistema Agua (1)-Etanol (2)-Metanol (3) y Ácido Acético (1)-Metanol (2)-Metil Acetato (3)-Agua (4) con doble alimentación.

---

## ***Introducción***

La simulación rigurosa de procesos de separación de múltiples etapas como la destilación o la absorción se ha tratado popularmente con los modelos de etapas en equilibrio (Seader & Henley, 1998). Este tipo de modelos involucran para cada etapa:

- Los balances de materia (M)
- Las ecuaciones de equilibrio (E)
- Las ecuaciones de sumatoria de las composiciones molares (S) y
- La ecuación del balance de calor (H).

A este conjunto de ecuaciones se le conoce con el nombre de ecuaciones M.E.S.H y se han resuelto efectivamente por medio de diferentes algoritmos (Seader & Henley, 1998). Sin embargo, en las operaciones de separación reales, la suposición de que las etapas operan en el equilibrio raramente es válida, especialmente cuando se trata de sistemas multicomponentes. La manera más usual y conocida de tratar con las desviaciones del equilibrio es incorporar las llamadas “eficiencias por etapa” de las relaciones de equilibrio. En este punto (acoplamiento del modelo de equilibrio con las eficiencias) surgen inconvenientes. El primer problema está relacionado con la elección del modelo de eficiencia ya que existen diferentes definiciones de esta: Murphree (1925), Hausen (1953), Hausen generalizada (1965) y de vaporización de Holland (1975), entre otras. En la actualidad no existe una decisión unánime de cual es la ecuación de eficiencia que describe mejor la desviación del equilibrio. También se han definido eficiencias térmicas pero en la mayoría de los casos esta desviación del equilibrio no se toma en cuenta (se suponen sistemas con resistencia a la transferencia de calor despreciable (Capítulo 2)). Esto quiere decir que el modelo de etapas en equilibrio (acoplado con alguna definición de eficiencia) supone que las temperaturas del vapor y del líquido que abandonan la etapa son iguales. En este punto surge otro grave inconveniente y es que en algunos casos, debido al uso de las eficiencias, la temperatura del vapor puede tener un valor por debajo de la temperatura de ebullición de la mezcla, lo cual es físicamente imposible (Taylor & Krishna, 1993; Seader & Henley, 1998).

La transferencia de masa en mezclas multicomponentes es mucho más compleja que en los sistemas binarios debido a que en los sistemas multicomponentes existen los llamados “efectos interactivos” (Capítulos 1 y 2). Debido a tales efectos se han encontrado eficiencias que varían entre  $-\infty$  y  $+\infty$  (Krishnamurthy & Taylor, 1985; Taylor & Krishna, 1993; Krishna & Wesselingh, 1997; Seader & Henley, 1998). En la actualidad se trata la transferencia de masa con modelos que toman en cuenta tales interacciones de forma explícita, como lo son: la ley de Fick generalizada, el modelo que surge de la termodinámica de los procesos irreversibles (de Groot, 1968) y la teoría de Maxwell – Stefan (Taylor & Krishna, 1993; Krishna & Wesselingh, 1997); siendo esta última la más utilizada dada su menor dependencia de sus coeficientes de difusión con respecto a la composición, y la fácil interpretación física del proceso de difusión (Capítulo 1). La teoría de Maxwell-Stefan, junto con los modelos de no equilibrio, se usa como base para calcular las eficiencias en sistemas multicomponentes, pero sin que estas sean utilizadas para

modelar la columna (Taylor & Krishna, 1993). Esto se hace principalmente para demostrar que las eficiencias no son una buena opción en el modelamiento y simulación de columnas de destilación.

En el año de 1985, Krishnamurthy & Taylor plantearon un modelo para procesos de separación mediante etapas múltiples basado en la teoría de Maxwell – Stefan. Este consiste en una secuencia de etapas de no equilibrio que modela efectivamente los procesos de separación sin hacer uso del concepto de eficiencia, evitándose así todos los inconvenientes que acarrea el cálculo de la misma. Las principales características de este modelo de no-equilibrio son:

- Las ecuaciones de conservación de masa y energía se dividen en dos partes, una para cada fase.
- Las ecuaciones para cada fase se relacionan por los balances de masa y energía alrededor de la interfase.
- La interfase se considera en equilibrio termodinámico.

A las ecuaciones resultantes se les conoce popularmente como ecuaciones M.E.R.S.H.Q.:

- Los balances de materia (M)
- Las ecuaciones de los balances de energía (E)
- Las ecuaciones de velocidad de transferencia de masa (R)
- Las ecuaciones de sumatoria de las composiciones molares (S)
- Las ecuaciones hidráulicas (caída de presión) (H) y
- Las ecuaciones de equilibrio en la interfase (H).

Estas ecuaciones se resuelven simultáneamente usando un método de convergencia apropiado.

En los últimos años se ha estado desarrollando una metodología para modelar y simular las operaciones de separación por modelos de no-equilibrio gracias a importantes avances en métodos y técnicas numéricas, tales como los métodos de corrección simultánea (métodos tipo Newton) implementados en este trabajo.

La aplicación y el gran auge de los modelos de no-equilibrio se han visto principalmente impulsados por la necesidad de obtener resultados acordes con la realidad. Además la gran acogida mostrada por las industrias a los simuladores, debido a que estos evitan una gran inversión en experimentación, ha propiciado, en alguna forma, el desarrollo que han tenido los modelos de no-equilibrio en los últimos 15 años.

A continuación se expondrá brevemente el modelo de equilibrio para introducir los modelos de no-equilibrio con los cuales se resolverán columnas de destilación para sistemas multicomponentes. Además, se compararán los resultados obtenidos con ambos

modelos estableciendo detalladamente el algoritmo de solución para el modelo de no-equilibrio.

### 3.1 Modelo de equilibrio

Son muy conocidos y estudiados los modelos para simular torres de destilación continua de sistemas multicomponentes basados en ecuaciones como los balances de materia para cada componente, balance de energía, relaciones termodinámicas y, por supuesto, los criterios para el equilibrio de fases. Ellos comúnmente se conocen con el nombre de modelo de etapas en equilibrio. Con estos modelos se simulan “rigurosamente”, desde hace muchos años, la separación de mezclas multicomponentes en columnas de múltiples etapas. Su principal suposición, y por lo que lleva su nombre, es que las corrientes de vapor y de líquido que abandonan cada una de las etapas de la columna se encuentran en equilibrio termodinámico. En la literatura existe abundante información acerca de este tema (Seader & Henley, 1998). En la Figura 3-1 se muestra una representación esquemática de una sola etapa de equilibrio. Esta servirá como fundamento para comprender las diferencias que existen entre este modelo y el de no-equilibrio, siendo este último la base de discusión del presente trabajo:

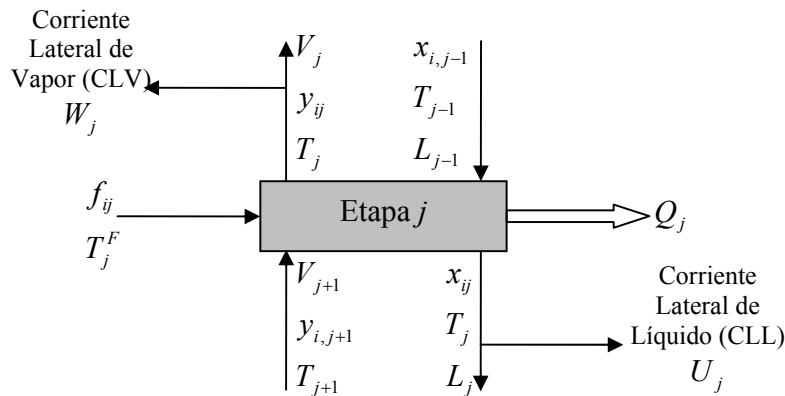


Figura 3-1: Representación de una etapa de equilibrio

En la Figura 3-1, y de aquí en adelante, a no ser que se mencione algo distinto, el subíndice  $i$  se refiere a un componente y el  $j$  a la etapa,  $W$  y  $U$  son las corrientes laterales de vapor y líquido respectivamente,  $x$  y  $y$  son las composiciones molares en la fase líquida y en la fase vapor,  $Q$  es el calor retirado de la etapa,  $T$  es la temperatura a la que se encuentra una corriente determinada,  $f$  es la velocidad de flujo molar de un componente en particular y  $V$  y  $L$  son las velocidades de flujo molar de la corriente de vapor y líquido, respectivamente. Una columna de destilación representada por los modelos de equilibrio es una secuencia de etapas similares a la mostrada en la Figura 3-1, generalmente, como en este caso, empezando la numeración de ellas en el condensador (etapa 1) y terminando en el rehervidor (etapa  $N$ ).

### 3.1.1 Ecuaciones que gobiernan el modelo de equilibrio

Al conjunto de ecuaciones que modelan las etapas de equilibrio se les conoce con el nombre de ecuaciones M.E.S.H. por ser este un acrónimo, en inglés, de los diferentes tipos de ecuaciones que conforman el modelo matemático. Las ecuaciones para una etapa  $j$  son:

$M \rightarrow$  Balances de materia total (ecuación (3-1)) y por componente (ecuación (3-2)):

$$M_j^T \equiv (V_j + W_j) + (L_j + U_j) - V_{j+1} - L_{j-1} - \sum_{i=1}^c f_{ij} = 0 \quad (3-1)$$

$$M_{ij} \equiv (V_j + W_j)y_{ij} + (L_j + U_j)x_{ij} - V_{j+1}y_{i,j+1} - L_{j-1}x_{i,j-1} - f_{ij} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3-2)$$

$E \rightarrow$  Relaciones de equilibrio:

$$E_{ij} \equiv K_{ij}x_{ij} - y_{ij} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3-3)$$

$S \rightarrow$  Ecuaciones de sumatorias de fracciones molares en ambas fases:

$$S_j^V \equiv \sum_{i=1}^c y_{ij} - 1 = 0 \quad (3-4)$$

$$S_j^L \equiv \sum_{i=1}^c x_{ij} - 1 = 0 \quad (3-5)$$

$H \rightarrow$  Ecuaciones de los balances entálpicos:

$$H_j \equiv (V_j + W_j)H_j^V + (L_j + U_j)H_j^L - V_{j+1}H_{j+1}^V - L_{j-1}H_{j-1}^L - \sum_{i=1}^c f_{ij}H_j^F + Q_j = 0 \quad (3-6)$$

Donde  $K_{ij}$  son los coeficientes termodinámicos de distribución,  $H_j^V$  y  $H_j^L$  son las entalpías de las corrientes de vapor y líquido que abandonan la etapa  $j$  y  $H_j^F$  es la entalpía de la corriente de alimento a esta misma etapa.

Si además de las ecuaciones M.E.S.H. contamos con una ecuación que permita calcular la caída de presión en cada etapa a lo largo de la columna, se tendrán un total de  $2c+4$  ecuaciones independientes, siendo  $c$  el número de componentes, distribuidas así:

Tabla 3-1: Número de ecuaciones

$M$	$\rightarrow$	$c$
$E$	$\rightarrow$	$c$
$S$	$\rightarrow$	$2$
$H$	$\rightarrow$	$1$
$\Delta P$	$\rightarrow$	$1$
<b>Total</b>	<b><math>\rightarrow</math></b>	<b><math>2c+4</math></b>

En la Tabla 3-1 se muestran las  $2c+4$  ecuaciones M.E.S.H. permiten calcular el mismo número de variables desconocidas (Tabla 3-2):

Tabla 3-2: Número de variables

$y_{ij}$	→	$c$
$x_{ij}$	→	$c$
$T_j$	→	$1$
$V_j$	→	$1$
$L_j$	→	$1$
$P_j$	→	$1$
<b>Total</b>	→	<b><math>2c+4</math></b>

Así, por ejemplo, para una columna de  $N$  etapas se tienen que resolver por medio de este modelo  $N(2c+4)$  ecuaciones independientes para calcular la misma cantidad de variables.

### 3.2 Modelo de no-equilibrio

En los modelos de etapas en equilibrio, las ecuaciones de balance se plantean alrededor de la etapa considerándola como un todo y las composiciones de las corrientes que abandonan la etapa están relacionadas por los coeficientes termodinámicos de distribución  $K_{ij}$ . Sin embargo, en las operaciones de separación reales esta relación entre las composiciones de las corrientes escasamente se cumple, especialmente en procesos a escala industrial.

El modelo de no-equilibrio presenta características muy diferentes al modelo convencional de equilibrio. Los principales conceptos aplicados solo a los modelos de no equilibrio, también conocidos como modelos basados en las velocidades de transferencia, son (Krishnamurthy & Taylor, 1985; Taylor & Krishna, 1993):

- Las ecuaciones de balance se plantean para cada fase por separado, así como las ecuaciones de conservación de masa y energía.
- Las ecuaciones de conservación de masa y energía para las fases presentes se relacionan entre sí por medio de balances de materia y energía alrededor de la interfase.
- El proceso simultáneo de transferencia de masa y energía se modela por medio de ecuaciones de velocidad de transferencia de masa y calor, para cada fase por separado.

- Se aplicará la teoría de película a cada una de las fases como mecanismo para la transferencia de masa y energía cerca de la interfase (Capítulo 2).

Un esquema de una etapa de no equilibrio se da a continuación:

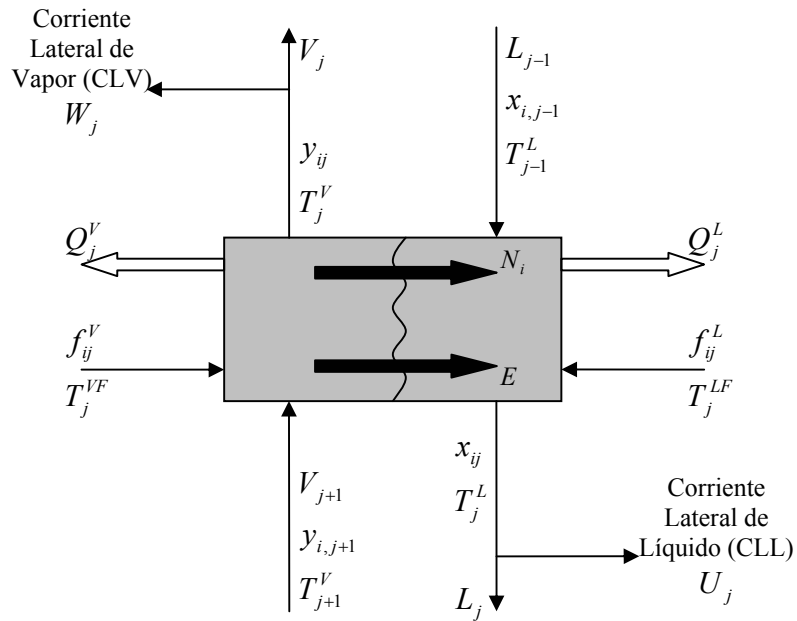


Figura 3-2: Representación de una etapa de no-equilibrio

Donde el superíndice  $V$  y  $L$  indican la fase que se está tratando, vapor o líquido,  $N_i$  es el flujo molar debido al proceso de transferencia de masa y  $E$  es el flujo de calor debido al proceso de transferencia de energía. La demás nomenclatura se conserva del caso del modelo de equilibrio. En este trabajo se asumirá que tanto los flujos de materia como el de energía se dirigen de la fase vapor a la líquida, tal como se hizo en el Capítulo 2.

En la  $j$ -ésima etapa, el vapor que proviene de la etapa inferior  $j+1$  se pone en contacto con el líquido que proviene de la etapa superior  $j-1$  permitiéndose así el intercambio de masa y energía a través de la interfase común a las dos fases involucradas, representada en la Figura 3-2 por una línea ondulada. Una columna de destilación basada en los modelos de no-equilibrio consiste de una secuencia de estas etapas.

Se debe observar que la etapa de no-equilibrio mostrada en la Figura 3-2 puede representar ya sea un plato, una pequeña porción de un plato o una sección de empaque de una columna de destilación (o de cualquier otra operación similar como la absorción). En los modelos que se plantean en este capítulo, las ecuaciones que se obtienen no discriminan el tipo de columna en que se desee hacer la separación. En este punto surge una pregunta muy importante: Si se usa el modelo de no-equilibrio ¿en qué se diferenciará

una columna de destilación de contacto continuo (empacada) de una de contacto por etapas (de platos) si las ecuaciones que modelan ambos casos son las mismas? La respuesta es muy sencilla: la única diferencia que existe entre estos dos problemas de simulación radica en el tipo de contacto de las fases, es decir, se deben usar diferentes expresiones y correlaciones para estimar los coeficientes de transferencia de masa y para el cálculo de las áreas interfaciales de contacto.

### 3.2.1 Ecuaciones que gobiernan el modelo de no-equilibrio

Como se dijo anteriormente, en los cálculos de etapas en equilibrio las ecuaciones de equilibrio se usan para relacionar las composiciones de las corrientes que abandonan la etapa. Los valores de los coeficientes de distribución  $K_{ij}$  se evalúan a las condiciones que se encuentran dichas corrientes. En el modelo de no-equilibrio las ecuaciones de equilibrio se usan para relacionar las composiciones a cada lado de la interfase y los valores de los coeficientes de distribución  $K_{ij}$  se evalúan a la composición y temperatura de la interfase.

A continuación se mostrarán las ecuaciones que usará el modelo de no-equilibrio con el cual se simularán los ejemplos que se plantearán posteriormente.

#### 3.2.1.1 Ecuaciones de conservación

La ecuación del balance de materia por componente para la fase vapor es:

$$M_{ij}^V \equiv (V_j + W_j)y_{ij} - V_{j+1}y_{i,j+1} - f_{ij}^V + N_{ij}^V = 0 \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3-7)$$

Donde  $f_{ij}^V$  es la velocidad de flujo de alimentación del componente  $i$  en la etapa  $j$  para la fase vapor.

El balance de materia por componente para la fase líquida es:

$$M_{ij}^L \equiv (L_j + U_j)x_{ij} - L_{j-1}x_{i,j-1} - f_{ij}^L + N_{ij}^L = 0 \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3-8)$$

Donde  $f_{ij}^L$  es la velocidad de flujo de alimentación del componente  $i$  en la etapa  $j$  para la fase líquida.

El último término del lado derecho de las ecuaciones (3-7) y (3-8) representa la pérdida o ganancia neta del componente  $i$  en la etapa  $j$  debido al transporte interfacial. Generalizando se pueden definir estos términos como:

$$N_{ij}^V \equiv \int N_{ij}^V da_j \quad (3-9)$$

$$N_{ij}^L \equiv \int N_{ij}^L da_j \quad (3-10)$$

Donde  $N_{ij}^V$  y  $N_{ij}^L$  son los flujos molares del componente  $i$  en un punto particular en la interfase y  $da_j$  es la diferencial del área interfacial la cual es atravesada por los flujos.

Por medio de un balance de materia en la interfase se obtiene que:

$$M_{ij}^I \equiv N_{ij}^V - N_{ij}^L \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3-11)$$

Esta ecuación representa la continuidad del flujo neto del componente  $i$  en la interfase de la etapa  $j$ .

Los balances de materia totales para ambas fases se obtienen sumando cada una de las ecuaciones (3-7) y (3-8) sobre todos los componentes, dando como resultado:

$$M_{ij}^V \equiv (V_j + W_j) - V_{j+1} - \sum_{i=1}^c f_{ij}^V + N_{ij}^V = 0 \quad (3-12)$$

$$M_{ij}^L \equiv (L_j + U_j) - L_{j-1} - \sum_{i=1}^c f_{ij}^L - N_{ij}^L = 0 \quad (3-13)$$

El uso de los balances de materia total y por componente asegura que las fracciones molares sumen la unidad.

A continuación se plantearán los balances de energía para cada fase.

Para la fase vapor es:

$$E_j^V \equiv (V_j + W_j)H_j^V - V_{j+1}H_{j+1}^V - \sum_{i=1}^c f_{ij}^V H_j^{VF} + Q_j^V + \xi_j^V = 0 \quad (3-14)$$

Para la fase líquida es:

$$E_j^L \equiv (L_j + U_j)H_j^L - L_{j-1}H_{j-1}^L - \sum_{i=1}^c f_{ij}^L H_j^{LF} + Q_j^L - \xi_j^L = 0 \quad (3-15)$$

El último término del lado derecho de la ecuación (3-14) y (3-15) representa la pérdida o ganancia de energía debida a la transferencia de energía en la interfase. Se pueden definir estos términos por medio de las siguientes ecuaciones:

$$\xi_j^V \equiv \int E_j^V da_j \quad (3-16)$$

$$\xi_j^L \equiv \int E_j^L da_j \quad (3-17)$$

Donde  $E_j$  es el flujo de energía en un punto particular en la interfase.

Por medio de un balance de energía en la interfase se obtiene que:

$$E_j^I \equiv \xi_j^V - \xi_j^L \quad (3-18)$$

Ecuación que representa la continuidad del flujo de energía a través de la interfase.

### 3.2.1.2 Ecuaciones de velocidad de transferencia en la interfase

Las velocidades de transferencia de masa y energía en la interfase se evaluarán por medio del modelo de transporte desarrollado en el Capítulo 2. Los flujos molares en cada fase y para cada componente  $i$  están dados por:

$$N_i^V = J_i^V + N_i^V y_i^V \quad (3-19)$$

$$N_i^L = J_i^L + N_i^L x_i^L \quad (3-20)$$

Donde  $y_i^V$  y  $x_i^L$  son las fracciones molares de la especie  $i$  en el seno de la fase vapor y líquida respectivamente. Las expresiones de los flujos difusivos son las siguientes:

$$(J^V) = c_i^V [k^{\bullet V}] (y^V - y^I) \quad (3-21)$$

$$(J^L) = c_i^L [k^{\bullet L}] (x^L - x^I) \quad (3-22)$$

Donde  $[k^{\bullet V}]$  y  $[k^{\bullet L}]$  representan la matriz de coeficientes de transferencia de masa multicomponentes corregidos para altos valores de los flujos molares. El superíndice  $V$  indica la fase vapor y el  $L$  la fase líquida (ver Apéndice B).

$$[k^{\bullet V}] = [\Xi^V] [k^V] \quad (3-23)$$

$$[k^{\bullet L}] = [\Xi^L] [k^L] \quad (3-24)$$

Las matrices de los factores de corrección  $[\Xi]$  (ver Apéndice B) son despreciables en destilación, es decir, estas matrices no se tienen en cuenta en la mayoría de modelos de no-equilibrio aplicados a destilación (Taylor & Krishna, 1993; Krishnamurthy & Taylor, 1985a,b). Esto se debe a que estas matrices son función de los flujos molares de cada componente y, en procesos de destilación convencional, estos son muy bajos, dando como resultado una matriz de coeficientes con valores cercanos a la unidad (Taylor & Krishna, 1993). Para simplificar las integraciones que se requieren en las ecuaciones (3-9), (3-10), (3-16) y (3-17) se asumirá que el estado de la interfase es el mismo en cualquier punto de esta y en cualquier etapa, se asumirá además que los coeficientes de transferencia son constantes en toda la etapa pero diferentes para cada fase. Con las anteriores suposiciones y tal como en el modelo de Krishnamurthy y Taylor (1985a), las velocidades integradas de transferencia de masa se obtienen combinando las ecuaciones (3-19) y (3-21), (3-20) y (3-22), y multiplicando las ecuaciones resultantes por el área interfacial disponible para la transferencia de masa. Así para la fase vapor se tiene:

$$(N_j^V) = c_{ij}^V [k_j^{\bullet V}] a_j (y_j - y_j^I) + N_{ij}^V (y_j) \quad (3-25)$$

Para la fase líquida se tiene una relación análoga:

$$(N_j^L) = c_{ij}^L [k_j^{\bullet L}] a_j (x_j^I - x_j) + N_{ij}^L (x_j) \quad (3-26)$$

Donde  $N_{ij}$  es la velocidad total de transferencia de masa. Siguiendo el planteamiento de Krishnamurthy y Taylor (1985a) se usarán las composiciones de las fases que abandonan la etapa  $j$  como las composiciones del seno de las fases, con el propósito de evaluar las velocidades de transferencia de masa ( $(x_j)=(x_j^L)$ ;  $(y_j)=(y_j^V)$ ). Esto es equivalente a asumir que los senos de las fases se encuentran completamente mezclados, tal como lo supone el modelo de reactor de mezcla perfecta CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor).

La matriz de coeficientes de transferencia de masa multicomponente para bajos flujos molares se puede calcular usando los coeficientes binarios de transferencia de masa obtenidos por medio de correlaciones. Es importante aclarar que estos son función del diseño del plato o empaque, el arreglo y también de las condiciones de operación. Esto significa que los parámetros de diseño de los equipos (columna de destilación) se deben conocer *a priori* para poder resolver las ecuaciones del modelo de no-equilibrio.

El flujo de energía para cada fase está definido por:

$$E_j^V = h_j^{\bullet V} (T_j^V - T_j^I) + \sum_{i=1}^c N_{ij}^V \bar{H}_{ij}^V \quad (3-27)$$

$$E_j^L = h_j^{\bullet L} (T_j^I - T_j^L) + \sum_{i=1}^c N_{ij}^L \bar{H}_{ij}^L \quad (3-28)$$

Donde  $h_j^{\bullet}$  son los coeficientes de transferencia de calor para altos valores de los flujos molares y  $\bar{H}_{ij}$  es la entalpía molar parcial del componente  $i$  para la etapa  $j$  (ver Apéndice A).

Los coeficientes de transferencia de calor para bajos valores de velocidades de transferencia de masa se pueden calcular con alguna correlación existente adecuada para cada caso. Las velocidades de transferencia de energía en las fases vapor y líquido se obtienen después de multiplicar los flujos de energía (ecuaciones (3-27) y (3-28)) por el área interfacial  $a_j$ :

$$\xi_j^V = h_j^{\bullet V} a_j (T_j^V - T_j^I) + \sum_{i=1}^c N_{ij}^V \bar{H}_{ij}^V \quad (3-29)$$

$$\xi_j^L = h_j^{\bullet L} a_j (T_j^I - T_j^L) + \sum_{i=1}^c N_{ij}^L \bar{H}_{ij}^L \quad (3-30)$$

### 3.2.1.3 *Modelo en la interfase líquido-vapor*

Como se mencionó anteriormente, en la interfase se asume que no existen resistencias a la transferencia de energía ni de materia, además en este punto existirá equilibrio termodinámico, por tanto las fracciones molares de ambas fases contiguas a la interfase se relacionan por la relación de equilibrio:

$$Q_{ij}^I \equiv K_{ij} x_{ij}^I - y_{ij}^I = 0 \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3-31)$$

Donde  $K_{ij}$  es la relación de equilibrio para el componente  $i$  en la etapa  $j$ . Estos se evalúan a la temperatura, presión y composiciones molares de la interfase. Las fracciones molares en todos los puntos deben sumar la unidad, por lo tanto se deben agregar las siguientes ecuaciones que aseguran tal condición:

$$S_j^{VI} \equiv \sum_{i=1}^c y_{ij}^I - 1 = 0 \quad (3-32)$$

$$S_j^{LI} \equiv \sum_{i=1}^c x_{ij}^I - 1 = 0 \quad (3-33)$$

### 3.2.1.4 *Las ecuaciones hidráulicas (caída de presión)*

Es importante aclarar inicialmente que la etapa en sí se encuentra equilibrio mecánico, es decir:

$$P_j^V = P_j^L = P_j \quad (3-34)$$

La caída de presión de la columna es una función del tipo y diseño de la etapa o empaque, según sea el caso, y de las condiciones de operación. Si se desea, se puede agregar una ecuación de caída de presión al conjunto de ecuaciones independientes para cada etapa y hacer la presión de cada etapa (plato o sección empacada) una variable desconocida. La presión de la cima de la columna se debe especificar junto con la presión del condensador (si este existe). La presión de los platos (o secciones empacadas) debajo del plato superior se calcula de la caída de presión en estos platos y la presión de la etapa superior (o sección empacada).

Si la columna tiene un condensador, el cual se numera como la etapa 1, las ecuaciones hidráulicas son:

$$\begin{aligned} P_1 &\equiv P_{cond} - P_1 = 0 \\ P_2 &\equiv P_{esp} - P_2 = 0 \\ P_j &\equiv P_j - P_{j-1} - (\Delta P_{j-1}) = 0 \quad j = 3, 4 \dots N \end{aligned} \quad (3-35)$$

Si el condensador no existe, como en el caso de una columna de absorción, las ecuaciones hidráulicas son:

$$\begin{aligned} P_1 &\equiv P_{esp} - P_1 = 0 \\ P_j &\equiv P_j - P_{j-1} - (\Delta P_{j-1}) = 0 \quad j = 2, 3 \dots N \end{aligned} \quad (3-36)$$

Donde  $P_{cond}$  es la presión del condensador,  $P_{esp}$  es la presión especificada del plato o sección empacada en la cima de la columna y  $\Delta P_{j-1}$  es la caída de presión por plato o sección empacada de la etapa o sección  $j-1$  a la etapa o sección  $j$ . Las caídas de presión en platos perforados, platos de válvulas, etc. y diferentes tipos de empaques se pueden calcular de correlaciones presentadas en la literatura (Zuiderweg, 1982; Taylor & Krishna, 1993; Billet & Schultes, 1999; Piché, et al, 2002; Larachi, et al, 2003).

Se han planteado hasta ahora todas las ecuaciones de balance y de continuidad cerca de una interfase vapor-líquido las cuales tienen la función de modelar una etapa de no-equilibrio. El problema que se está abordando en este trabajo corresponde a sistemas no reactivos lo que lo facilita un poco, ya que los flujos de energía y de materia serán constantes en toda la etapa y en ambas fases, contribuyendo esto a reducir el número de variables desconocidas en cada etapa, es decir:

$$N_{ij}^V = N_{ij}^L = N_{ij} \quad i = 1, 2, \dots, c-1 \quad (3-37)$$

Entonces, existirá solo un conjunto de velocidades de transferencia de masa independientes en toda la etapa, resultando las siguientes expresiones:

$$R_{ij}^V \equiv N_{ij} - N_{ij}^V = 0 \quad i = 1, 2, \dots, c-1 \quad (3-38)$$

$$R_{ij}^L \equiv N_{ij} - N_{ij}^L = 0 \quad i = 1, 2, \dots, c-1 \quad (3-39)$$

Donde:

$$N_{ij}^V = N_{ij}^V(k_{ik,j}^V, a_j, y_{kj}^I, y_{kj}, N_{kj}^V, \quad k = 1, 2, \dots, c) \quad (3-40)$$

$$N_{ij}^L = N_{ij}^L(k_{ik,j}^L, a_j, x_{kj}^I, x_{kj}, N_{kj}^L, \quad k = 1, 2, \dots, c) \quad (3-41)$$

Las ecuaciones (3-40) y (3-41) representan las velocidades de transferencia de masa planteadas como una función de las fracciones molares, coeficientes de transferencia y de las mismas velocidades de transferencia de masa. En el cálculo de dichas velocidades de transferencia se aplicará la teoría de Maxwell-Stefan (MS) tal como se mostró en el Capítulo 2.

La forma final del balance de energía en la interfase,  $E_j^I$ , se obtiene sustituyendo las ecuaciones (3-29) y (3-30) en la ecuación (3-18):

$$E_j^I \equiv h_j^{*V} a_j (T_j^V - T_j^I) - h_j^{*L} a_j (T_j^I - T_j^L) + \sum_{i=1}^c N_{ij} (\bar{H}_{ij}^V - \bar{H}_{ij}^L) = 0 \quad (3-42)$$

Se debe notar que cuando se hace dicha sustitución las velocidades de transferencia de energía  $\xi_j^V$  y  $\xi_j^L$  desaparecen, lográndose así una nueva reducción de las variables desconocidas.

### 3.2.2 Análisis de grados de libertad

El análisis de grados de libertad es una herramienta muy importante ya que permite establecer si un problema se encuentra correctamente especificado, es decir, si el número de variables y de ecuaciones concuerdan. A continuación se realizará un recuento del número de ecuaciones independientes que se obtienen en una etapa por medio de los modelos de no-equilibrio. Al conjunto de ecuaciones que se mostrará a continuación se le conoce con el nombre de ecuaciones M.E.R.S.H.Q. por ser este un acrónimo del nombre de dichas ecuaciones en inglés:

$M^V \rightarrow$  Balances de materia para la fase vapor:

$$M_{ij}^V \equiv (V_j + W_j)y_{ij} - V_{j+1}y_{i,j+1} - f_{ij}^V + N_{ij}^V = 0 \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3-7)$$

$$M_{ij}^V \equiv (V_j + W_j) - V_{j+1} - \sum_{i=1}^c f_{ij}^V + N_{ij}^V = 0 \quad (3-12)$$

$M^L \rightarrow$  Balances de materia para la fase líquida:

$$M_{ij}^L \equiv (L_j + U_j)x_{ij} - L_{j-1}x_{i,j-1} - f_{ij}^L + N_{ij}^L = 0 \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3-8)$$

$$M_{ij}^L \equiv (L_j + U_j) - L_{j-1} - \sum_{i=1}^c f_{ij}^L - N_{ij}^L = 0 \quad (3-13)$$

$E^V \rightarrow$  Balance de energía para la fase vapor:

$$E_j^V \equiv (V_j + W_j)H_j^V - V_{j+1}H_{j+1}^V - \sum_{i=1}^c f_{ij}^V H_j^{VF} + Q_j^V + \xi_j^V = 0 \quad (3-14)$$

$E^L \rightarrow$  Balance de energía para la fase líquida:

$$E_j^L \equiv (L_j + U_j)H_j^L - L_{j-1}H_{j-1}^L - \sum_{i=1}^c f_{ij}^L H_j^{LF} + Q_j^L - \xi_j^L = 0 \quad (3-15)$$

$E^I \rightarrow$  Balance de energía en la interfase:

$$E_j^I \equiv h_j^{\bullet V} a_j (T_j^V - T_j^I) - h_j^{\bullet L} a_j (T_j^I - T_j^L) + \sum_{i=1}^c N_{ij} (\bar{H}_{ij}^V - \bar{H}_{ij}^L) = 0 \quad (3-42)$$

$R^V \rightarrow$  Ecuaciones de velocidad de transferencia de masa en el vapor:

$$R_{ij}^V \equiv N_{ij} - N_{ij}^V = 0 \quad i = 1, 2, \dots, c-1 \quad (3-38)$$

$R^L \rightarrow$  Ecuaciones de velocidad de transferencia de masa en el líquido:

$$R_{ij}^L \equiv N_{ij} - N_{ij}^L = 0 \quad i = 1, 2, \dots, c-1 \quad (3-39)$$

$S \rightarrow$  Ecuaciones de sumatoria en la interfase:

$$S_j^{VI} \equiv \sum_{i=1}^c y_{ij}^I - 1 = 0 \quad (3-32)$$

$$S_j^{LI} \equiv \sum_{i=1}^c x_{ij}^I - 1 = 0 \quad (3-33)$$

$H \rightarrow$  Ecuaciones hidráulicas (caída de presión):

$$\begin{aligned} P_1 &\equiv P_{cond} - P_1 = 0 \\ P_2 &\equiv P_{esp} - P_2 = 0 \\ P_j &\equiv P_j - P_{j-1} - (\Delta P_{j-1}) = 0 \quad j = 3, 4 \dots N \end{aligned} \quad (3-35)$$

Ó si es el caso:

$$\begin{aligned} P_1 &\equiv P_{esp} - P_1 = 0 \\ P_j &\equiv P_j - P_{j-1} - (\Delta P_{j-1}) = 0 \quad j = 2, 3 \dots N \end{aligned} \quad (3-36)$$

$Q \rightarrow$  Ecuaciones de equilibrio en la interfase:

$$Q_{ij}^I \equiv K_{ij} x_{ij}^I - y_{ij}^I = 0 \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3-31)$$

En la Tabla 3-3 se muestran el total de ecuaciones independientes M.E.R.S.H.Q.:

Tabla 3-3: Número de ecuaciones por etapa o segmento

$M^V$	→	$c+1$
$M^L$	→	$c+1$
$E^V$	→	1
$E^L$	→	1
$E^I$	→	1
$R^V$	→	$c-1$
$R^L$	→	$c-1$
$S$	→	2
$H$	→	1
$Q$	→	$c$
<b>Total</b>	<b>→</b>	<b><math>5c+6</math></b>

Las  $5c+6$  ecuaciones M.E.R.S.H.Q. (Tabla 3-3) permiten calcular el mismo número de variables desconocidas (Tabla 3-4):

Tabla 3-4: Número de variables por etapa o segmento

$V_j$	→	1
$y_{ij}$	→	$c$
$T_j^V$	→	1
$N_{ij}$	→	$c$
$y_{ij}^I$	→	$c$
$x_{ij}^I$	→	$c$
$T_j^I$	→	1
$L_j$	→	1
$x_{ij}$	→	$c$
$T_j^L$	→	1
$P_j$	→	1
<b>Total</b>	<b>→</b>	<b><math>5c+6</math></b>

Tal como en el modelo de Krishnamurthy y Taylor (1985a), en este trabajo se asumirá que el condensador y rehervidor (si estos existen en un modelo determinado) operan como una etapa de equilibrio (sección 3.1), ya que el estudio de los condensadores (o rehervidores) por medio de los modelos de no-equilibrio es un tema que no está incluido en los alcances de este trabajo. Esta suposición es muy común en la literatura consultada para la realización de este trabajo (Krishnamurthy & Taylor, 1985a,b; Taylor & Krishna, 1993; Torres, et al, 2000).

En la Figura 3-3 se muestra una representación de una columna de destilación operando en estado estable. La numeración de las etapas o secciones se hace empezando desde la cima como la etapa número uno aumentado hasta  $N$  etapas la cual corresponde al

fondo de la columna. Se observa que tanto el condensador (primera etapa) como el rehervidor ( $N$ -ésima etapa) se tratan como si operaran en equilibrio ya que no tienen la representación de la interfase (línea ondulada) ni las flechas características de los fenómenos de transporte a través de esta. La columna se puede alimentar en cualquier etapa, con múltiples alimentaciones y corrientes de salida laterales ( $W$  y  $U$ ). Además la columna permite, incluso por secciones, agregar, retirar calor o, si se desea, aislarla. Tanto el condensador como el rehervidor podrán ser parciales o totales, dependiendo de cómo lo requiera el caso específico.

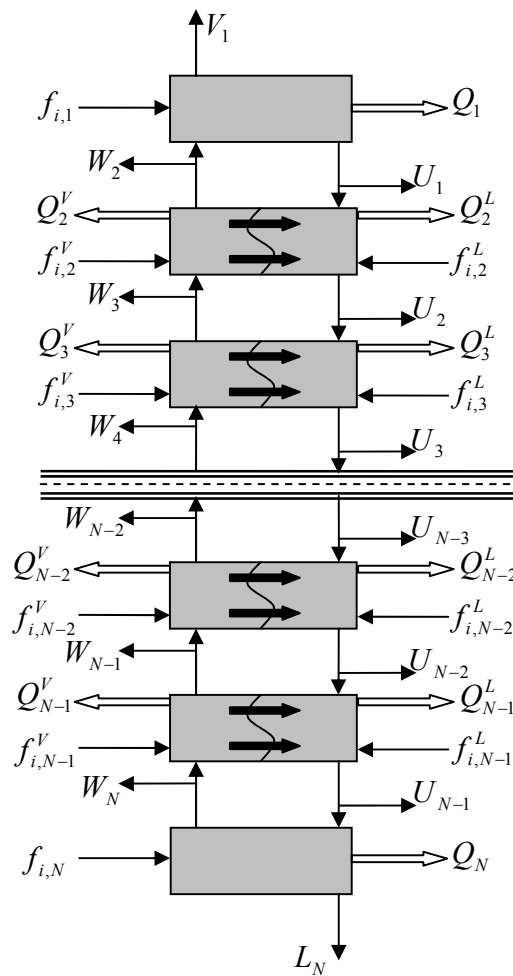


Figura 3-3 Representación de una columna de destilación de etapas de no-equilibrio

En la Tabla 3-5 se muestra el listado de las variables involucradas en la descripción de una columna de destilación basada en el modelo de no-equilibrio, discriminado si la etapa opera en equilibrio o no-equilibrio.

Tabla 3-5: Listado de variables que participan en la descripción de una columna de destilación basada en los modelos de no-equilibrio

Variables <i>Variables en cada Etapa</i>	Etapa							Total de variables por etapa	
	1	2	3	...	N-2	N-1	N	Equilibrio	No-equilibrio
$V_j$	1	1	1	...	1	1	1	2	N-2
$y_{ij}$	c	c	c	...	c	c	c	2c	c(N-2)
$T_j^V$		1	1	...	1	1			N-2
$W_j$ ó $r_j^V$	0	1	1	...	1	1	1	1	N-2
$Q_j^V$		1	1	...	1	1			N-2
$f_{ij}^V$		c	c	...	c	c			c(N-2)
$T_j^{VF}$		1	1	...	1	1			N-2
$Q_j^L$		1	1	...	1	1			N-2
$f_{ij}^L$		c	c	...	c	c			c(N-2)
$T_j^{LF}$		1	1	...	1	1			N-2
$x_{ij}$	c	c	c	...	c	c	c	2c	c(N-2)
$T_j^L$		1	1	...	1	1			N-2
$U_j$ ó $r_j^L$	1	1	1	...	1	1	0	1	N-2
$L_j$	1	1	1	...	1	1	1	2	N-2
$x_{ij}^I$		c	c	...	c	c			c(N-2)
$y_{ij}^I$		c	c	...	c	c			c(N-2)
$T_j^I$		1	1	...	1	1			N-2
$N_{ij}$		c	c	...	c	c			c(N-2)
$P_j$	1	1	1	...	1	1	1	2	N-2

**Variables exclusivas  
Del modelo de  
Etapas en  
Equilibrio**

$T_j$	1			...			1	2	
$Q_j$	1			...			1	2	
$f_{ij}$	c			...			c	2c	
$T_j^F$	1			...			1	2	
<b>Total de variables en la columna</b>	<b><math>(6c+14) + (N-2)(7c+12)</math></b>								

Se puede observar claramente que existen en total  $(6c+14)$  variables debidas a las etapas en equilibrio y  $(N-2)(7c+12)$  variables debidas a las etapas que operan en no-equilibrio dando un total de  $(N-2)(7c+12)+(6c+14)$  variables en toda la columna. Además,

si agregamos como variable adicional el número de etapas total que tiene la columna, el número de variables que ésta presenta son:

$$\text{Número de variables totales en la columna} = (N-2)(7c+12)+(6c+14)+1$$

Sabiendo que la columna opera con dos etapas de equilibrio y el resto en no-equilibrio el número total de ecuaciones disponibles para resolver la columna es:

$$\text{Número total de ecuaciones en la columna} = 2(2c+4)+(N-2)(5c+6)$$

Entonces con el número de variables y de ecuaciones se podrá calcular el número de grados de libertad del problema:

$$\text{Grados de libertad} = (2c+6)(N-1)+1$$

En la Tabla 3-6 se listan las variables especificadas más comunes en los algoritmos propuestos en la literatura (Krishnamurthy & Taylor, 1985a,b; Taylor & Krishna, 1993; Seader & Henley, 1998).

Tabla 3-6: Listado de variables especificadas más comunes en la mayoría de los casos de simulación

Variables especificadas	Etapa							Total de variables por etapa	
	1	2	3	...	N-2	N-1	N	Equilibrio	No-equilibrio
<i>Variables en cada Etapa</i>									
$W_j$ ó $r_j^V$	0	1	1	...	1	1	1	1	N-2
$Q_j^V$		1	1	...	1	1			N-2
$f_{ij}^V$		c	c	...	c	c			c(N-2)
$T_j^{VF}$		1	1	...	1	1			N-2
$Q_j^L$		1	1	...	1	1			N-2
$f_{ij}^L$		c	c	...	c	c			c(N-2)
$T_j^{LF}$		1	1	...	1	1			N-2
$U_j$ ó $r_j^L$	1	1	1	...	1	1	0	1	N-2

*Variables exclusivas  
Del modelo de  
Etapas en  
Equilibrio*

$Q_j$	1						1	2		
$f_{ij}$	c						c	2c		
$T_j^F$	1						1	2		
<b>Total de variables especificadas</b>								<b>2c+6</b>	<b>+</b>	<b>(N-2)(2c+6)</b>

Como se puede observar, el número total de variables especificadas es  $(2c+6)(N-1)$  por lo tanto ahora se puede recalcular el número de grados de libertad.

$$\text{Grados de libertad} = (2c+6)(N-1)+1-(2c+6)(N-1) = 1$$

El único grado de libertad que resulta es la especificación del número total de etapas que posee la columna. El problema planteado en este trabajo no va dirigido al diseño de columnas de destilación por lo que se especificarán en todos los casos a simular el número total de etapas que posee la columna, por tanto, el número de grados de libertad ahora es:

$$\text{Grados de libertad} = 1-1 = 0$$

Lo que corresponde a un problema perfectamente especificado.

### **3.2.2.1 Otras especificaciones**

En la gran mayoría de las operaciones de separación llevadas a un simulador, se reemplazan las especificaciones del calor agrado al rehervidor y retirado del condensador ( $Q_I$  y  $Q_N$ ) por algunas otras más convenientes, tales como (Taylor & Krishna, 1993):

1. Relación de reflujo.
2. Relación del rehervidor.
3. Temperatura de fondos.
4. Temperatura de destilado.
5. Velocidad de flujo de destilado.
6. Velocidad de flujo de fondos.
7. Velocidad de flujo de un componente en el destilado.
8. Velocidad de flujo de un componente en los fondos.
9. Fracción molar de un componente en la corriente de destilado.
10. Fracción molar de un componente en la corriente de fondos.

Cabe aclarar que se debe escoger una especificación opcional por cada calor que no se especifique, es decir, el número total de especificaciones deberá ser igual al mostrado en la Tabla 3-2.

### **3.3 Método de corrección simultánea para la solución de una columna de destilación utilizando el modelo de no-equilibrio**

En esta sección se mostrará y discutirá detenidamente el modelo empleado para la solución rigurosa de una torre de destilación de dos fases utilizando el método de Newton. Se mostrará además un procedimiento efectivo para obtener los estimados iniciales de las variables independientes, los cuales son necesarios para iniciar el proceso iterativo y así llegar a una solución. En la literatura se ha enfatizado en la necesidad de buenos estimados iniciales en cualquier problema iterativo; por tal motivo es de gran importancia obtener

estos valores con un método sencillo (principalmente en el sentido de la convergencia) pero preciso y cercano a la solución más rigurosa del problema.

### **3.3.1 Algoritmo detallado para obtener estimados iniciales de las variables independientes**

El algoritmo de esta sección se compone de dos algoritmos secundarios los cuales se podrían clasificar de la siguiente manera:

1. Algoritmo de obtención de los estimados iniciales de las variables de los senos de las fases.
2. Algoritmo de obtención de los estimados de las variables en la interfase líquido – vapor y corrección de las variables del seno de las fases.

Se expondrá a continuación el primer algoritmo ya que los resultados arrojados por este se utilizarán en el segundo.

#### **3.3.1.1 Algoritmo de obtención de los estimados iniciales de las variables del seno de las fases**

Este algoritmo está basado en los modelos de equilibrio. En los casos simulados en este trabajo funcionó bien, convergiendo en todos los ejemplos planteados. Es una simplificación del algoritmo de Wang & Henke (1966) y tiene en cuenta las siguientes simplificaciones:

1. Las etapas se consideran en equilibrio (ver sección 3.1).
2. Se considera la suposición de flujos molares constantes.
3. El equilibrio líquido – vapor se puede considerar como el de una solución ideal, es decir, el coeficiente de distribución está definido por:

$$K_i = \frac{P_i^{sat}(T)}{P} \quad (3-43)$$

Donde  $K_i$  es el coeficiente de distribución,  $P_i^{sat}(T)$  es la presión de saturación del componente  $i$  a la temperatura  $T$  y  $P$  es la presión total.

Con las anteriores consideraciones, las ecuaciones que resultan son muy sencillas de resolver. Primero se plantearán las ecuaciones que se utilizarán en la resolución de este modelo simplificado y luego se procederá a plantear un algoritmo sencillo y eficaz para los sistemas que se resolvieron en este trabajo.

Si se plantean los balances de materia totales en cada etapa (ecuación (3-1)) tomando la consideración de flujos molares constantes se llega a la siguiente ecuación:

$$L_j = DR + \sum_{k=2}^j (F_k^L - U_k) \quad 2 \leq j \leq N-1 \quad (3-44)$$

Donde  $L_j$  es el flujo molar de líquido en la etapa  $j$ ,  $D$  es el flujo de destilado,  $R$  es la relación de reflujo y  $F_k^L$  es la alimentación total de líquido en la etapa  $k$ . La anterior ecuación solo aplica a partir de la segunda etapa ya que si se desea el flujo molar de la primera etapa de la columna se debe omitir el segundo término del lado derecho de la ecuación (3-44). El flujo molar de vapor para cada etapa está definido por la ecuación (3-45):

$$V_j = (L_{N-1} - B) + \sum_{k=j}^{N-1} (F_k^V - W_k) \quad 2 \leq j \leq N-1 \quad (3-45)$$

Donde  $V_j$  es el flujo molar de vapor en la etapa  $j$ ,  $L_{N-1}$  es el flujo molar de líquido en la penúltima etapa de la columna,  $B$  es el flujo molar de fondos y  $F_k^V$  es la alimentación total de vapor en la etapa  $k$ . Esta ecuación solo aplica hasta la penúltima etapa ya que si se desea el flujo de vapor de la última etapa se debe omitir el segundo término del lado derecho de la ecuación (3-45). Tanto en la ecuación (3-44) como en la (3-45) se debe tener en cuenta que se deben especificar u obtener de antemano el flujo de vapor en la primera etapa (que se relaciona con el flujo de destilado) y el flujo de líquido en la última etapa o flujo molar de fondos.

Si se combinan los balances de materia por componente, ecuación (3-2), con las relaciones de equilibrio, ecuación (3.3), se obtiene lo siguiente:

$$M_{ij} \equiv A_j x_{i,j-1} + B_j x_{ij} + C_j x_{i,j+1} - D_j = 0 \quad (3-46)$$

Donde los coeficientes  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $D$  son los mismos que definieron Wang & Henke (1966) y que cita nuevamente Seader & Henley en su libro (Seader & Henley, 1998):

$$A_j = L_{j-1} \quad 2 \leq j \leq N \quad (3-47)$$

$$B_j = -[(V_j + W_j)K_{ij} + (L_j + U_j)] \quad 1 \leq j \leq N \quad (3-48)$$

$$C_j = V_{j+1}K_{i,j+1} \quad 1 \leq j \leq N-1 \quad (3-49)$$

$$D_j = -f_{ij} \quad 1 \leq j \leq N \quad (3-50)$$

Si se analiza detenidamente la ecuación (3-46) se puede observar que esta es una representación de una matriz tridiagonal en las composiciones molares de líquido, es decir, para una columna de  $N$  etapas de equilibrio se debe resolver el siguiente sistema lineal de ecuaciones:



$$Fobj = \|F_j\| < \varepsilon \quad (3-53)$$

Donde  $\varepsilon$  es una tolerancia definida como  $1 \times 10^{-6}$ .

**Paso 6:** Si la ecuación (3-53) se cumple, se termina el ciclo iterativo y se calculan las fracciones molares de vapor con la siguiente ecuación:

$$y_{ij} = K_{ij} x_{ij} \quad (3-54)$$

**Paso 7:** Normalizar las composiciones molares de vapor y líquido al finalizar el ciclo iterativo. Si la ecuación (3-53) no se cumple se deben generar unos nuevos valores de la temperatura en cada etapa y regresar al **Paso 3** de este algoritmo. El proceso de generar nuevos valores de las variables se puede realizar con el método de Newton y su fórmula de recurrencia o uno de sus afines (Edgar & Himmelblau, 1988).

En los varios ejemplos simulados por medio de este algoritmo, se encontró que converge muy bien en casos donde la presión no es muy alta ( $P < 4$  bar). Este inconveniente fue fácilmente superado por medio de la más sencilla de las homotopías o métodos de continuación. A continuación se dará una breve explicación del procedimiento empleado en este trabajo<sup>4</sup>. Si se desea una información mas detallada favor remitirse al trabajo de Sánchez, 2004 y al libro de Allgower & Georg, 1992.

Inicialmente, se deben representar las funciones de discrepancia en función de las variables independientes  $X$  y el parámetro de continuación, en este caso específico la presión de la columna.

$$F_j(X, P) = 0 \quad (3-55)$$

En este caso, el vector de las variables independientes  $X$  es un vector de temperaturas. Diferenciando la ecuación anterior se obtiene:

$$\frac{\partial F_j}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial P} + \frac{\partial F_j}{\partial P} = 0 \quad (3-56)$$

En la ecuación (3-56) el término  $\frac{\partial F_j}{\partial X}$  es la matriz jacobiana ( $J$ ) calculada en el método de Newton. Por tanto, despejando se obtiene:

---

<sup>4</sup> Si se desea una información mas detallada favor remitirse al trabajo de Sánchez (2004) y al libro de Allgower & Georg (1992).

$$\frac{\partial X}{\partial P} = -J^{-1} \frac{\partial F_j}{\partial P} \quad (3-57)$$

Si se usa el método de Euler para solucionar la ecuación anterior se obtiene lo siguiente:

$$X^{m+1} = X^m - J^{-1} \frac{\partial F_j}{\partial P} \Delta P \quad (3-58)$$

Esta ecuación predice unos nuevos valores de las variables independientes para un nuevo valor de presión más alto que el anterior, es decir, para  $P^{m+1} = P^m + \Delta P$ . Cabe aclarar que el término de la derivada parcial de la ecuación (3-58) se calcula numérica o analíticamente. El algoritmo que describe cómo utilizar el método anterior es el siguiente:

**Paso 1:** Definir  $\Delta P$ , el incremento de presión (para la evaluación numérica de  $\frac{\partial F_j}{\partial P}$ ) y la presión inicial que, por motivos ya mencionados, debe ser baja.

**Paso 2:** Para esta presión aplicar el algoritmo de Wang & Henke simplificado (mostrado anteriormente en este capítulo).

**Paso 3:** Calcular  $\frac{\partial F_j}{\partial P}$  numérica o analíticamente, calcular la matriz jacobiana.

Hay que hacer notar que si en el algoritmo de Wang & Henke simplificado se usó la fórmula de recurrencia del Newton entonces esta matriz es la jacobiana para la cual el sistema ha convergido.

**Paso 4:** Calcular, por medio de la ecuación (3-58) los nuevos valores de las variables independientes para un nuevo valor de presión igual a  $P^{m+1} = P^m + \Delta P$ .

**Paso 5:** Si la nueva presión es menor que la presión a la que se desea solucionar el problema, entonces volver al **Paso 2** el cual involucra hacer converger nuevamente el algoritmo de Wang & Henke simplificado pero tomando como estimados iniciales de las variables independientes los calculados por la ecuación (3-58). Si la presión deseada ya se alcanzó, el procedimiento finaliza.

Se ha explicado en forma breve un algoritmo que genera unos valores que no son acordes a la realidad en la gran mayoría de los casos (debido a sus simplificaciones y suposiciones), pero que sirven como estimados iniciales de otros métodos más rigurosos como el que se explicará en la siguiente sección.

### **3.3.1.2      *Algoritmo de obtención de los estimados de las variables en la interfase líquido – vapor y corrección de las variables del seno de las fases***

Este algoritmo, a diferencia del anterior, está basado en los modelos de no-equilibrio y utiliza modelos termodinámicos más rigurosos como lo son el método de UNIFAC Dortmund (Gmehling et al., 1993) para la fase líquida y la EOS de Peng-Robinson (Reid et al., 1987) para la fase vapor. Convergió en todos los casos donde se usaron como estimados iniciales los valores de las variables independientes predichos por el algoritmo de Wang y Henke simplificado (Algoritmo 3.3.1.1). En este caso, las únicas suposiciones que se hacen es tomar la columna con flujos molares constantes y que las etapas sean isotérmicas, es decir, la temperatura del seno del vapor es igual a la del seno del líquido. Con estas consideraciones se deben resolver todas las ecuaciones a excepción de los balances de materia totales (ecuaciones (3-12) y (3-13)) y los balances de energía en la fase de vapor (ecuación (3-14)) y la fase líquida (ecuación (3-15)). Por tanto, este modelo “simplificado” pretende resolver  $5c+1$  ecuaciones independientes con el mismo número de variables en cada etapa de no-equilibrio y  $2c+1$  ecuaciones y variables en las etapas de equilibrio (condensador y rehervidor). La columna de equilibrio resuelta con el modelo de Wang & Henke simplificado arrojará los estimados iniciales del perfil de temperatura en toda la columna y las composiciones molares de vapor y líquido. Se necesitan los estimados iniciales de las composiciones molares en la interfase y en los senos de los fluidos y los flujos molares de transferencia. El procedimiento para obtener los estimados iniciales de todas las variables para el modelo que corresponde a esta sección es:

- Las fracciones molares de los senos de las fases y en la interfase se toman iguales a las fracciones molares de vapor y líquido que resultan al resolver el modelo simplificado de una columna de equilibrio.
- Inicialmente se supondrá contradifusión equimolar, es decir, el flujo neto de transferencia de masa en la interfase es nulo.
- Los flujos molares de transferencia de masa se supondrán del orden de  $10^{-5}$  mol/s, recordando que se está asumiendo contradifusión equimolar y teniendo presente que si el componente es volátil el signo de tal flujo molar de transferencia de masa será negativo (tenderá a difundirse de la fase líquida a la vapor) y en caso contrario será positivo.

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, se procederá a describir el algoritmo utilizado para resolver una columna de destilación basada en los modelos de no-equilibrio suponiendo que esta opera a flujos molares constantes de vapor y con etapas isotérmicas.

### Algoritmo de solución:

Antes de iniciar este procedimiento se debe haber obtenido una solución satisfactoria al algoritmo planteado anteriormente de la columna de destilación simplificada basada en los modelos de equilibrio. En la solución de ese modelo se deben obtener las siguientes variables para toda la columna:

- Perfil de temperatura.
- Perfil de composiciones molares en ambas fases.
- Flujos molares de vapor y líquido (resultan de la suposición y se calculan con las ecuaciones (3-44) y (3-45)).

Cuando estas variables se hayan obtenido se puede proceder a aplicar el siguiente algoritmo:

**Paso 1:** Además de las especificaciones realizadas en el Algoritmo 3.3.1.1, se deben especificar las características necesarias del empaque o platos de destilación para así poder calcular los coeficientes de transferencia de masa y calor.

**Paso 2:** Suponer que las composiciones molares de ambas fases no cambian en cada una de las etapas. Es decir, inicialmente se tiene que estas variables son constantes en cada etapa de la columna (no hay gradientes de composición).

**Paso 3:** Suponer todos los flujos molares de transferencia de masa ( $N_i$ ). Se debe recordar que por etapa existen  $c$  flujos de transferencia de masa y la suposición de contradifusión equimolar inicial ( $N_i=0$ ), considerando que estas variables deben ser, inicialmente, del orden de  $10^{-5}$  mol/s.

**Paso 4:** Evaluar las funciones de discrepancias planteadas en la sección 3.2.2 de este documento. Se debe recordar que las ecuaciones (3-12) y (3-13) se deben obviar ya que la suposición de flujos molares constantes así lo requiere.

**Paso 5:** Evaluar la condición de convergencia, que en nuestro caso será la norma de las funciones de discrepancias. Esta norma tiene un valor menor a  $1 \times 10^{-3}$  en todos los ejemplos aquí planteados y resueltos. Si esta condición se cumple se finaliza el proceso iterativo. Sino entonces generar una nueva serie de valores de las variables independientes y regresar al **Paso 4**.

Hay que hacer notar que en este algoritmo las variables independientes (variables iteradas) para toda la columna son:

- Perfil de temperatura.
- Composiciones molares de vapor y líquido tanto en los senos de las fases como en la interfase, a excepción del condensador y rehervidor.

- Flujos molares de transferencia de masa, a excepción del condensador y rehervidor.

### 3.3.2 *Algoritmo detallado para obtener la solución de una columna de destilación basada en los modelos de no-equilibrio*

En esta sección se expondrán básicamente dos algoritmos. El primero será el método de Newton aplicado a la columna de destilación y el segundo será el método de continuación por homotopía, el cual es usado cuando el método de Newton falla en el sentido de la convergencia.

#### 3.3.2.1 *Método de Newton*

El método que se expondrá a continuación es muy similar al mostrado en la sección 3.3.1.2 para obtener estimados iniciales. La gran diferencia que existe entre el algoritmo que se mostrará en esta sección es que no está sujeto a ninguna suposición que restrinja o simplifique el modelo original planteado y regido por las ecuaciones mostradas en la sección 3.2.2 de este capítulo. A continuación se dará una breve introducción a lo que será el algoritmo en sí.

Inicialmente, se debe armar un vector columna compuesto por las variables independientes las cuales tendrán que ser ajustadas por el mismo método iterativo para satisfacer el criterio de solución y las funciones de discrepancia.

El vector de variables independientes será entonces:

$$X = \begin{bmatrix} X_{EQ} \\ X_{NEQ} \end{bmatrix} \quad (3-59)$$

Donde  $X_{EQ}$  es el vector de variables independientes correspondientes a las de las etapas de equilibrio (condensador y rehervidor) listadas en la Tabla 3.2;  $X_{NEQ}$  corresponde al de las variables de las etapas de no-equilibrio listadas en la Tabla 3.4. El algoritmo mostrado a continuación no necesita nuevas especificaciones ya que todas ellas se han realizado en los algoritmos previos. Con este se obtiene la solución de una columna de destilación de  $N$  etapas basadas en los modelos de no-equilibrio.

**Paso 1:** Después de realizadas todos los estimados iniciales de las variables independientes (obtenidas de los algoritmos anteriores) y especificaciones necesarias como alimentaciones, presión, cargas caloríficas, flujo de destilado y de fondos, etc., además de las especificaciones propias de la columna como lo son la altura, el diámetro, tipo de contacto (platos o empaque) y todo lo que esto conlleva, armar el vector de variables

independientes que en este caso en particular, con presión constante en toda la columna, tendrá una longitud de  $2(2c+2)+(N-2)(5c+5)$ .

**Paso 2:** Con el vector  $X$  de las variables independientes evaluar todas las funciones de discrepancia planteadas en la sección 3.2.2 de este capítulo. Recordemos que el objetivo del método de Newton es obtener la solución de un sistema de ecuaciones de la forma:

$$F(X) = 0 \quad (3-60)$$

Donde  $F$  es un vector de las funciones de discrepancia.

**Paso 3:** Evaluar la norma de las funciones de discrepancia  $F$ :

$$\|F\| = \sqrt{\sum_k F_k^2} \quad (3-61)$$

Si esta norma se encuentra dentro de una tolerancia establecida con anterioridad (para los casos resueltos en este trabajo fue de  $1 \times 10^{-3}$ ) entonces el procedimiento iterativo se finaliza. Si la norma es mayor al valor de la tolerancia entonces el procedimiento iterativo continúa.

**Paso 4:** Se deben generar unos nuevos valores de las variables independientes los cuales tiendan a reducir el valor de la norma de las funciones de discrepancia. Esto se hizo por medio de la fórmula de recurrencia del método de Newton:

$$X^{h+1} = X^h - [J]^{-1} F \quad (3-62)$$

Donde  $J$  es la matriz jacobiana obtenida numéricamente con un incremento de paso de  $1 \times 10^{-6}$  en todos los casos simulados en este trabajo y  $h$  es la iteración.

**Paso 5:** Con estos nuevos valores de las variables independientes regresar al **Paso 2** y continuar de esta manera hasta que la norma de las funciones de discrepancia (criterio de convergencia) sea menor a la tolerancia seleccionada.

Este es un algoritmo sencillo pero muy eficaz en la mayoría de los casos. El éxito del algoritmo aquí mostrado (si se siguen cuidadosamente todos los pasos y procedimientos anteriores) se debe principalmente a que los estimados iniciales generados en el algoritmo 1 y corregidos en el 2 son muy precisos lo que lleva al método de Newton a una convergencia casi segura. Sin embargo, para algunos casos, el algoritmo mostrado presentó algunas fallas. Hubo la necesidad de recurrir entonces a procedimientos más avanzados y rigurosos en cuanto a convergencia tal como lo es el método de continuación por homotopía. Este

método se explicará brevemente a continuación adaptado a la solución de una columna de destilación basada en los modelos de no-equilibrio.

### 3.3.2.2 *Método de continuación por homotopía*

En una columna de destilación se desea resolver un sistema de  $\theta$  ecuaciones con  $\theta$  variables. Este sistema es de la forma:

$$F(X) = 0 \quad (3-63)$$

Una homotopía sencilla y, quizá, la más frecuente, es la homotopía de Newton o Global:

$$H(X,t) = F(X) - tF(X_0) = 0 \quad (3-64)$$

Donde el parámetro  $t$  es el parámetro de continuación. Resulta conveniente aclarar que este parámetro, para este caso de homotopía, varía en el intervalo  $[0 - 1]$  y cuando  $t=1$   $X=X_0$  por lo tanto  $H=0$ .

En algunas ocasiones no es conveniente escoger  $t$  como parámetro de continuación sino la longitud de arco  $s$  (Allgower & Georg, 1992; Sánchez, 2004). Por tal motivo se define:

$$Z(s) = \begin{bmatrix} X(s)^T \\ t(s) \end{bmatrix} \quad (3-65)$$

Por tanto,

$$H(Z(s)) = 0 \quad (3-66)$$

Diferenciando la ecuación (3-66) con respecto a la longitud de arco  $s$  se obtiene:

$$\frac{\partial H}{\partial Z} \frac{dZ}{ds} = 0 \quad (3-67)$$

La ecuación (3-67) debe cumplir lo siguiente (Allgower & Georg, 1992; Sánchez, 2004):

$$\left\| \frac{dZ}{ds} \right\| = 1 \quad Z(0) = \begin{bmatrix} X_0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (3-68)$$

Por comodidad se definirá:

$$A = \frac{\partial H}{\partial Z} \quad t(A) = \frac{dZ}{ds} \quad (3-69)$$

Al término  $t(A)$  se le denomina el vector tangente inducido por la matriz jacobiana aumentada  $A$ .

En este trabajo se utilizó el método de continuación basado en el predictor-corrector (Allgower & Georg, 1992; Sánchez, 2004). La idea este método es trazar numéricamente la curva  $Z$  generando una secuencia de puntos  $u_i$  ( $i=1,2,3\dots$ ) que satisfagan un criterio de convergencia dado ( $\|H(u_i)\| < \xi$  para una tolerancia ( $\xi$ ) mayor a cero).

Para describir como son generados los puntos  $u_i$  a lo largo de la curva  $Z$ , se supone que un punto  $u_i$  ha sido aceptado tal que  $\|H(u_i)\| < \xi$ . Cabe aclarar que este punto aceptado puede ser el siguiente:

$$Z_0(s=0) = \begin{bmatrix} X_0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (3-70)$$

Siendo  $X_0$  un vector de variables independientes cualquiera. Si se reemplaza este vector en la ecuación (3-64) se obtiene:

$$H(X_0,1) = F(X_0) - F(X_0) = 0 \quad (3-71)$$

Después de ser aceptado este punto  $u_i$  se procede a integrar el siguiente problema de valor inicial:

$$\dot{u} = t(H'(u)) \quad u(0) = u_i \quad (3-72)$$

O como se había expresado anteriormente:

$$\frac{dZ}{ds} = t(A) \quad Z(0) = u_i \quad (3-73)$$

Para obtener un nuevo punto  $u_{i+1}$  a lo largo de la curva  $Z$  se hace primero un paso predictor, debido a la dificultad de obtener la integración de la ecuación (3-72) analíticamente. Normalmente este paso predictor se obtiene de una simple integración numérica del problema de valor inicial anterior (ecuación (3-72)). En este caso se planteó un Euler predictor, entonces:

$$v_{i+1} = u_i + \Delta s t(A) \quad \text{para} \quad \Delta s > 0 \quad (3-74)$$

Existen varios métodos para escoger óptimamente el valor de  $\Delta s$  (Allgower & Georg, 1992) pero tales métodos no serán de discusión en este trabajo.

El punto  $v_{i+1}$  es solo una aproximación al punto  $u_{i+1}$ . Para obtener el punto correcto que satisfaga  $\|H(u_i)\| < \xi$  se debe aplicar un paso corrector (de aquí se deriva su nombre). Este paso corrector, en este trabajo, será el método de Newton. Esta corrección se lleva a cabo por medio de la siguiente fórmula de recurrencia:

$$w = v - A^+(v)H(v) \quad (3-75)$$

Donde  $A^+$  es la inversa especial de Moore-Penrose (Allgower & Georg, 1992) para matrices de tamaño  $\theta(\theta+1)$ . A continuación se expondrá cómo obtener  $t(A)$  y  $A^+$  usando la descomposición  $QR$  de la transpuesta de la matriz aumentada  $A$ .

Considérese la descomposición  $QR$  de la matriz transpuesta de  $A$  ( $A^*$ ):

$$A^* = QR \quad (3-76)$$

Ya se mencionó que  $A$  es de dimensión  $\theta(\theta+1)$ , entonces:

- $A^*$  tiene dimensión  $(\theta+1) \times \theta$ .
- $Q$  tiene dimensión  $(\theta+1) \times (\theta+1)$ .
- $R$  tiene dimensión  $(\theta+1) \times \theta$ .

También se sabe que la última fila de  $R$  está completamente llena de ceros, así, se define  $R^u$  como la matriz  $R$  a la cual se le ha quitado su última fila. Por tanto,  $R^u$  tiene dimensión  $\theta \times \theta$ .

Entonces, si se expresa la ecuación (3-76) en términos de  $R^u$ , se obtiene:

$$A^* = Q \begin{pmatrix} R^u \\ 0^* \end{pmatrix} \quad (3-77)$$

Donde  $0^*$  es un vector fila de ceros.

Como se puede ver en la sección 4.1 del libro de Allgower & Georg (1992):

$$t(A) = \pm z \quad (3-78)$$

Siendo  $z$  la última columna de la matriz  $Q$ . El signo se escoge de acuerdo a si el determinante de la matriz  $Q$  multiplicado por el de la matriz  $R^u$  es positivo o negativo.

$$signo = sign(\det(Q) \cdot \det(R^u)) \quad (3-79)$$

En esa misma sección del libro referenciado anteriormente se puede ver que:

$$A^+ = Q \begin{pmatrix} (R^{u*})^{-1} \\ 0^* \end{pmatrix} \quad (3-80)$$

Entonces ya es posible calcular  $t(A)$  y  $A^+$  usando las ecuaciones (3-76) a (3-80). Con esta breve explicación e introducción se procederá a plantear el algoritmo de resolución de las ecuaciones.

Algoritmo de solución:

Inicialmente se debe definir el vector inicial de las variables independientes  $X_0$  (con ayuda de los algoritmos de obtención de los estimados iniciales expuestos en secciones anteriores de este capítulo) y además definir  $t=1$ , por tanto  $Z(s=0)=[X_0; 1]^T$ . Entonces:

$$H(Z(s=0)) = 0 \quad (3-81)$$

Se calcula numéricamente la matriz aumentada  $A$ .

$$A = \frac{\partial H}{\partial Z} \quad (3-82)$$

Con esta matriz  $A$ , es posible obtener el vector tangente  $t(A)$  de la siguiente manera:

- Transponer la matriz  $A$  (calcular  $A^*$ ).
- Realizar la factorización  $QR$  de la matriz  $A^*$ .
- Obtener  $z$ , siendo esto la última columna de la matriz  $Q$ .
- Seleccionar la orientación (signo) dependiendo de la multiplicación de los determinantes de las matrices  $Q$  y  $R^u$  (ecuación (3-79)).

Ahora se deben predecir unos nuevos valores de las variables independientes:

$$Z(s + \Delta s) = Z_0 + \Delta s t(A) \quad (3-83)$$

Cabe aclarar que  $\Delta s$  es un valor que se puede fijar y variar, es el tamaño de paso del Euler predictor. En los ejemplos aquí simulados y los que usaron este método, este parámetro se fijó con un valor de  $1 \times 10^{-6}$ .

Con este nuevo conjunto de variables independientes predichas se procede a corregirlas por primera vez con el método de Newton así:

1. Calcular  $H(Z(s+\Delta s))$  y evaluar  $\|H(u_i)\| < \xi$ . Si se cumple esta condición se finaliza el procedimiento iterativo, sino seguir con el siguiente paso.
2. Calcular la matriz aumentada  $A$  numéricamente (o analíticamente), transponerla y obtener la factorización  $QR$  de  $A^*$ .

3. Calcular  $A^+$  con la ecuación (3-80).
4. Calcular los nuevos valores de las variables independientes con la fórmula de recurrencia del Newton:

$$Z^{k+1}(s + \Delta s) = Z^k(s + \Delta s) - A^+ H \quad (3-84)$$

5. Volver al paso 1.

Se debe hacer notar que en este paso llamado de “corrección” la longitud de arco  $s$  o el parámetro de continuación seleccionado no sufre ningún cambio, el parámetro que sí cambia es  $k$  que es el número de la iteración.

Cuando se tengan estos valores de las variables independientes  $Z$  corregidos se aplicará de nuevo el paso predictor de Euler (ecuación (3-84)) y seguidamente el corrector de Newton nuevamente. Este procedimiento se hará hasta que  $t \leq 0$ . Recordemos que la homotopía aquí descrita es la llamada de Newton o Global y que el parámetro  $t$  varía en el intervalo  $[0 - 1]$ .

### **3.4 Resultados**

En esta sección se mostrarán tres ejemplos. En el primero se hará una comparación de los resultados obtenidos con los modelos de equilibrio y no-equilibrio. Los ejemplos 2 y 3 fueron simulados solo con las ecuaciones del modelo de no-equilibrio mostradas en secciones anteriores. En la solución del primer y segundo ejemplo se utilizó el método de Newton expuesto en la sección 3.3.2.1 y en el tercero, por su complejidad, se utilizó el método de continuación por homotopía expuesto en la sección 3.3.2.2. Los ejemplos que usan el modelo de no-equilibrio utilizaron el procedimiento de obtención de los estimados iniciales de las variables independientes mostrado en la sección 3.3.1. La exposición de los ejemplos tiene el propósito de mostrar las virtudes de utilizar el modelo de no-equilibrio y del método de solución empleado, sin llegar a concluir que el arreglo y características de la columna sean las más adecuadas dado que estos no son los propósitos de este trabajo. Cabe recordar que en los ejemplos mostrados a continuación el segmento o etapa número 1 corresponde al condensador y el número  $N$  al rehervidor.

#### **3.4.1 Ejemplo 1: Comparación del modelo de equilibrio y de no-equilibrio. Sistema agua-etanol-metanol**

Este es uno de los más comunes procesos de destilación encontrados en la literatura. Se trata de un problema de relativa complejidad ya que entre el etanol y el agua existe un azeótropo y además se trata de una mezcla de hidrocarburos y agua. La columna de destilación está compuesta de un condensador total y la estructura física que permite el contacto entre las fases son platos perforados. Las características de estos platos se encuentran en el ejemplo 14.3.1 del libro de Taylor & Krishna, 1993.

La columna está compuesta de 11 etapas incluyendo condensador y rehervidor. Esta posee un diámetro interno de 4.8 m y un espaciado entre los platos de 0.5 m. La columna opera a una presión de 1 bar con única alimentación en la etapa 6 a una temperatura de 353 K. El flujo total de alimentación es de 500 mol/s y las composiciones molares del alimento son: agua 0.77 y etanol 0.045. La presión del alimento también es de 1 bar. El flujo total de destilado y la relación de reflujo son 100 mol/s y 2.5, respectivamente. Realizando un balance global en toda la columna se obtiene que el flujo total de fondos es 400 mol/s. Para la descripción del ELV en la interfase se utilizó la ecuación de estado de Peng Robinson (Reid et al., 1987) y el método de contribución de grupos UNIFAC Dortmund para la fase líquida (Gmehling et al., 1993). La simulación se realizó en un computador que posee una velocidad de procesamiento de 2 GHz con 256 MB de memoria RAM. Esta se programó utilizando el paquete matemático MatLab® con varias de sus ayudas. El tiempo de cómputo fue de 8 minutos para el modelo de equilibrio y 20 minutos para el modelo de no-equilibrio, aproximadamente. Este es relativamente alto, pero hay que considerar que no se trata de un lenguaje de programación compilado (como lo es C+/C++ y muchos otros) además de las características del computador utilizado. Según el análisis de grados de libertad en toda la columna, se logró resolver un sistema de 99 ecuaciones para el modelo de equilibrio y 198 para el de no-equilibrio con igual número de variables en ambos casos. A continuación se muestran los perfiles obtenidos:

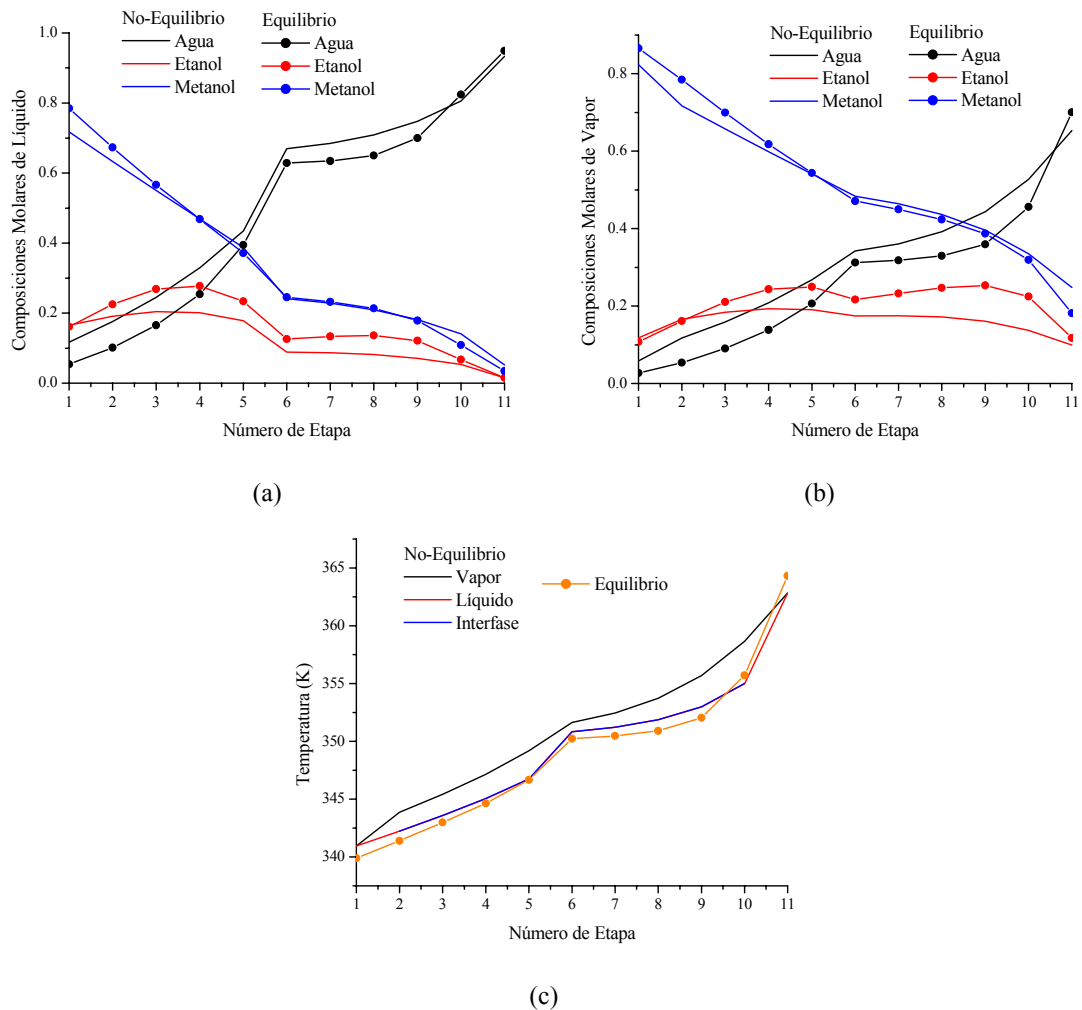


Figura 3-4: Comparación de los perfiles obtenidos con el modelo de equilibrio y de no-equilibrio para el sistema agua-etanol-metanol. Perfil de composiciones molares de líquido (a), de vapor (b) y perfil de temperatura (c)

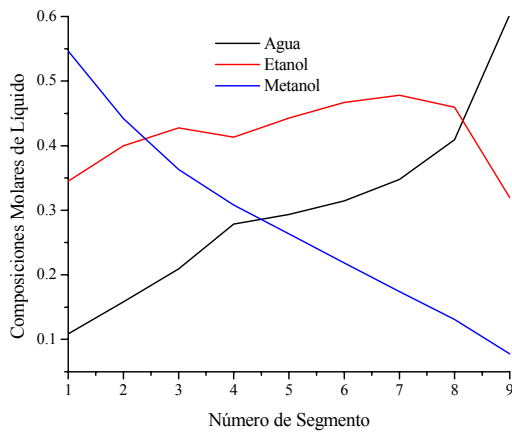
Los perfiles obtenidos por ambos modelos se muestran en la Figura 3-4. Se puede observar en los tres perfiles que ambos modelos presentan la misma tendencia pero los resultados son diferentes. Esto se debe a que en el modelo de no-equilibrio el vapor que sale de cada etapa se encuentra levemente sobrecalentado, y el líquido que abandona la misma etapa se encuentra levemente sub-enfriado. Para el modelo de equilibrio las fases que abandonan cada etapa se encuentran saturadas. Por lo tanto, las composiciones y temperaturas obtenidas por ambos modelos deben ser similares pero no iguales. En estas Figuras se observa que en algunas secciones de la columna existen discrepancias entre ambos modelos. Esto evidencia que los efectos de la transferencia de masa y energía son significativos en estas secciones. Los perfiles de temperatura obtenidos por el modelo de no-equilibrio para la fase líquida y la interfase son muy similares, Figura 3-4.c. Esto se debe a que la resistencia a la transferencia de energía que presenta la fase líquida es

despreciable. Los perfiles de composiciones arrojados por ambos modelos (Figura 3-4.a y 3-4.b) son muy distintos en algunas secciones de la columna. Esto se debe a los altos flujos de materia que se presentan en dichas secciones que hacen alejarse al sistema de la suposición de equilibrio fásico en cada etapa.

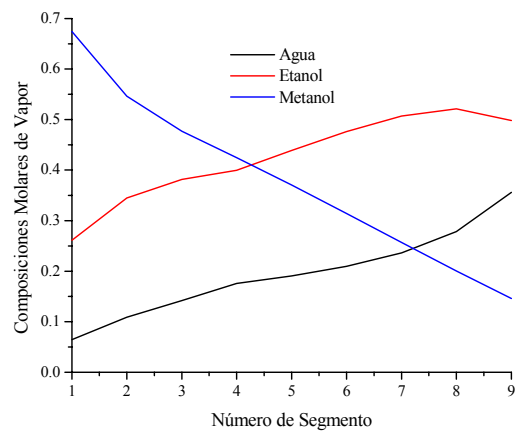
### ***3.4.2 Ejemplo 2: Modelo de no-equilibrio. Sistema agua-etanol-metanol***

La columna de destilación se compone de un condensador total y en su interior tiene empaques del tipo Gauze (Bravo et al., 1985). Las características del empaque son muy extensas y no se muestran aquí ya que se entraría en una discusión que no tendría lugar en el desarrollo normal de este capítulo. Si se desean conocer todas las características del empaque y sus coeficientes de transferencia de materia y calor se sugiere al lector remitirse al documento de Bravo et al. (1985).

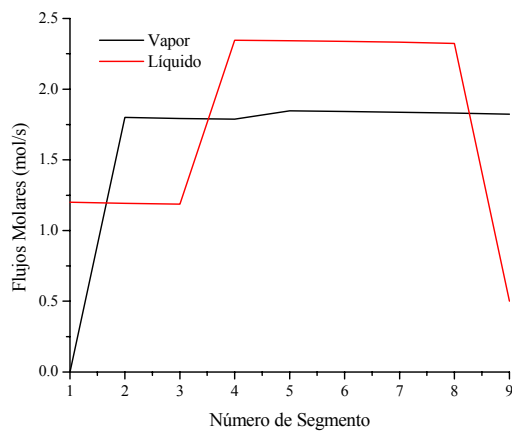
La columna de destilación posee una altura de sección empacada de 2.2 m y un diámetro de 0.21 m. Se trata de una columna isobárica que opera a una presión de 1 bar. La sección empacada de la columna se dividió en 7 segmentos (la columna posee un total de 9 etapas incluidos el condensador y el rehervidor). La alimentación es equimolar y se realiza en el 4° segmento a una temperatura de 325 K y una presión de 1 bar. El flujo total de alimentación es de 1.1 mol/s, el flujo total de destilado es de 0.6 mol/s y la relación de reflujo se fijó con un valor de 2. Si se realiza un balance global en toda la columna se obtiene que el flujo total de fondos es 0.5 mol/s. Para la descripción del ELV se utilizó la misma estrategia y modelos para el equilibrio del ejemplo 1. La simulación se realizó en el mismo computador del ejemplo 1 con utilizando el paquete matemático MatLab®. El tiempo de cómputo fue de 15 minutos aproximadamente. El tiempo de cálculo es relativamente alto, pero hay que considerar que no se trata de un lenguaje de programación compilado (como lo es C+/C++ y muchos otros), además de las características del computador. Según el análisis de grados de libertad en toda la columna, se logró resolver un sistema de 158 ecuaciones con igual número de variables. A continuación se muestran los perfiles obtenidos:



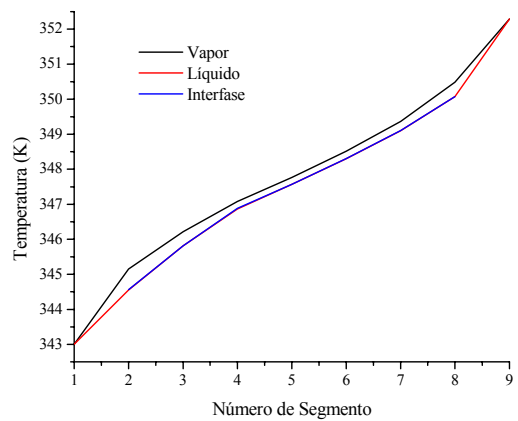
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3-5: Perfiles obtenidos en la solución de la columna de destilación del ejemplo 1. (a) Perfil de composiciones molares de la fase líquida y (b) de la fase vapor. (c) Flujos molares de vapor y líquido en la columna y (d) perfil de temperatura

En las Figuras 3-5.a y 3-5.b se puede observar que la tendencia de los perfiles de composición es la esperada ya que el componente más volátil (metanol) se presenta en mayor concentración en la parte superior de la columna. El componente menos volátil (agua) se encuentra más concentrado cerca al rehervidor y el componente intermedio (etanol) no presenta mucha variación entre el condensador y el rehervidor. En la Figura 3-5.c se observa claramente que la alimentación, por ser en fase líquida, aumenta el flujo molar de líquido justo en el segmento 4. En esta figura también se observa que en el condensador, el flujo molar de vapor es cero debido a que este es total. En la Figura 3-5.d se tiene el perfil de las temperaturas en la columna. Se observa que la temperatura del seno del vapor está siempre por encima de la temperatura del seno del líquido. Además, la temperatura de la interfase siempre tiene un valor intermedio entre las temperaturas de los senos de los fluidos. De la Figura 3-5.d se concluye que el sistema no presenta una

resistencia significativa a la transferencia de calor en la fase líquida ya que el perfil de temperatura de la interfase es muy similar al del seno del líquido.

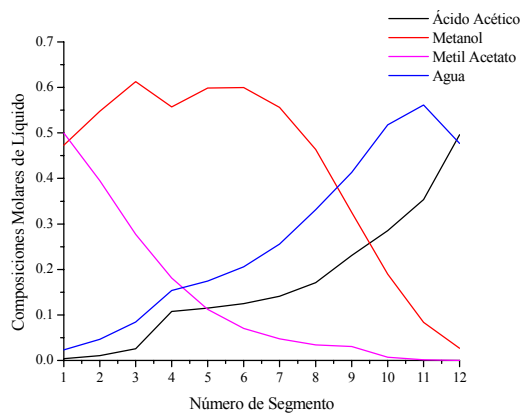
### **3.4.3 Ejemplo 3: Sistema ácido acético-metanol-metil acetato-agua**

Este ejemplo no se trata del sistema reactivo, pero el problema de separación de esta mezcla tiene la suficiente complejidad como para justificar la implementación del algoritmo mostrado en este trabajo y en otras operaciones de separación y de reacción – separación. La complejidad del problema radica en la existencia de dos azeótropos. El primero entre el agua y el ácido acético y el segundo entre el metanol y el metil acetato. La columna de destilación se compone de un condensador total y en su interior tiene empaques del tipo Gauze (Bravo et al., 1985). Las características del empaque son las mismas que el ejemplo 2 (sección 3.4.2).

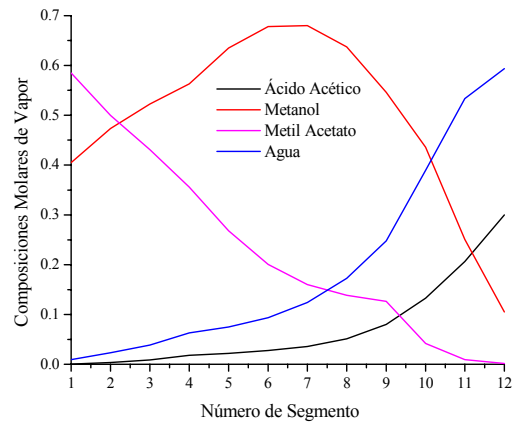
La columna básicamente es la misma descrita en la sección 3.4.2 (ejemplo 2). La columna de destilación posee una altura de sección empacada de 2.2 m y un diámetro de 0.21 m. Se trata de una columna isobárica que opera a una presión de 1 bar. La sección empacada de la columna se dividió en 10 segmentos, por tanto, la columna posee un total de 12 etapas (incluidos el condensador y el rehervidor). La columna está conformada por dos alimentaciones equimolares:

1. Se alimenta en el 4° segmento a una temperatura de 300 K y una presión de 1 bar. El flujo total de esta alimentación es de 0.5 mol/s.
2. Se alimenta en el 9° segmento a una temperatura de 310 K y una presión de 1 bar. El flujo total de esta alimentación es de 0.5 mol/s.

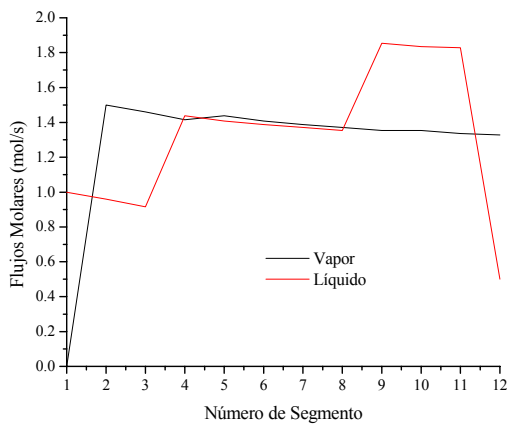
El flujo total de destilado es de 0.5 mol/s y la relación de reflujo tiene un valor de 2. Mediante un balance global en toda la columna se obtiene que el flujo total de fondos es 0.5 mol/s. El ELV en la interfase se modeló usando la ecuación de estado de Peng Robinson (Reid et al., 1987) y el método de contribución de grupos UNIFAC Dortmund (Gmehling et al., 1993). La simulación se realizó en el mismo computador de los anteriores ejemplos. El tiempo de cómputo fue de aproximadamente 85 minutos. Según el análisis de grados de libertad en toda la columna, se logró resolver un sistema de 272 ecuaciones con el mismo número de variables. A continuación se mostrarán los perfiles obtenidos:



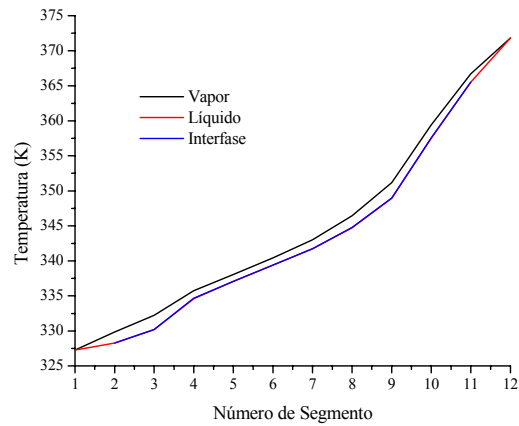
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3-6: Perfiles obtenidos en la solución de la columna de destilación del ejemplo 2. (a) Perfil de composiciones molares de la fase líquida y (b) de la fase vapor. (c) Flujos molares de vapor y líquido en la columna y (d) perfil de temperatura

En las Figuras 3-6.a y 3-6.b se puede observar que los componentes más volátiles (metil acetato y metanol) se presentan en mayor concentración en la parte superior de la columna. Los componentes menos volátiles (agua y ácido acético) se encuentran más concentrados cerca al rehervidor. En la Figura 3-6.c se observa claramente que la alimentación, por ser en fase líquida, aumenta el flujo molar de líquido justo en los segmentos 4 y 9. En esta figura también se aprecia la especificación de condensación total (flujo de vapor en el condensador igual a cero). En la Figura 3-6.d se observa que la temperatura del seno del vapor es mayor en todo momento que la temperatura del seno del líquido. Además, la temperatura de la interfase siempre tiene un valor intermedio entre las temperaturas de los senos de los fluidos. De la Figura 3-6.d se concluye que este sistema, como el de los ejemplos 1 y 2, no presenta una resistencia significativa a la transferencia de

calor en la fase líquida, ya que el perfil de temperatura de la interfase es muy similar al del seno del líquido. Esta conclusión es muy común en sistemas de destilación no reactivos.

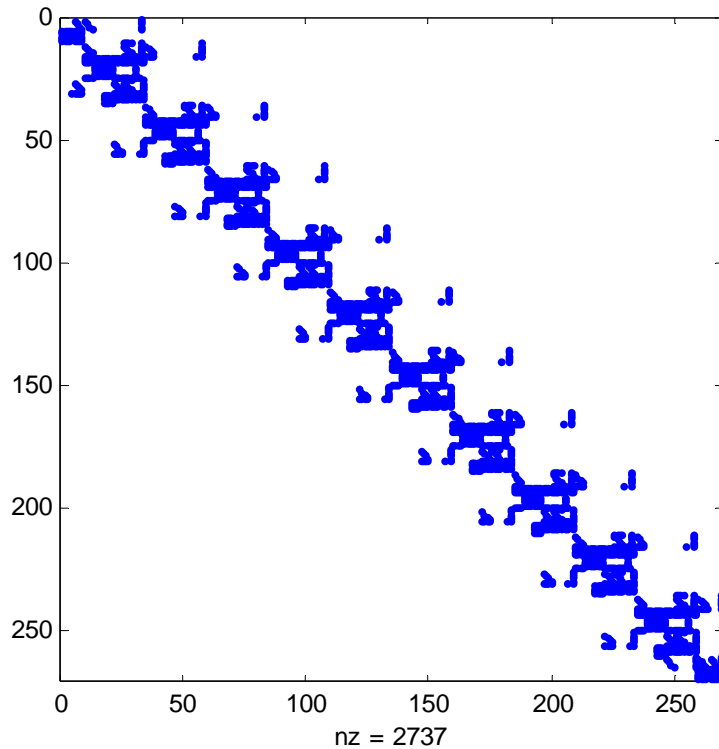


Figura 3-7: Visualización de la matriz jacobiana<sup>5</sup>

En la Figura 3-7  $nz$  son los elementos que presentan un valor diferente de cero. En esta figura se observa una matriz tridiagonal por bloques (Krishnamurthy & Taylor, 1895a) para una columna de destilación que posee un condensador y un rehervidor basados en los modelos de equilibrio. Se trata de una matriz muy esparcida ya que de 73948 ( $272 \times 272$ ) posiciones posibles solo 2737 son los elementos que tienen valores diferentes a cero. Es decir solo el 3.7% de la totalidad de la matriz se encuentra ocupada. Si se resuelve el sistema de ecuaciones de una forma que solo se opere sobre los elementos no nulos de la matriz Jacobiana, se lograría optimizar el tiempo de cálculo. Para esto se podría usar el algoritmo de Thomas (Seader & Henley, 1998). En este trabajo no se implementó un algoritmo para optimizar la manipulación de la matriz, solo se plantea como un punto a tener en cuenta en un trabajo próximo.

---

<sup>5</sup> Obtenida con el comando 'spy' de MatLab®.

### 3.5 Conclusiones

En este capítulo se plantearon las ecuaciones que describen una columna de destilación según el modelo de no-equilibrio usando, para la transferencia de masa, la teoría de Maxwell-Stefan (MS). Bajo este modelo se resolvieron los siguientes sistemas:

- Separación de Agua-Etanol-Metanol.
- Separación de Ácido Acético-Metanol-Metil Acetato-Agua.

Los resultados obtenidos para el primer sistema permiten concluir que los modelos de equilibrio y de no-equilibrio planteados para cada una de las etapas que conforman la columna arrojan resultados muy diferentes. La discrepancia que existe entre los datos experimentales y el modelo de equilibrio se conoce como la desviación del equilibrio que presenta el sistema. Esta desviación generalmente se tiene en cuenta con ayuda de las llamadas eficiencias de platos o secciones, pero la interpretación física de éstas para sistemas multicomponentes está poco fundamentada (Seader & Henley, 1998). Cuando se utiliza el modelo de no-equilibrio no es necesario calcular tal desviación ya que esta se encuentra implícitamente dentro del modelo (fenómeno de transferencia de masa y energía).

En los problemas aquí resueltos, se puede apreciar que sería posible simplificar el modelo de no-equilibrio no considerando la resistencia a la transferencia de calor en la fase líquida, ya que los perfiles de temperatura del seno de la fase líquida y el de la interfase son muy similares (Figuras 3-4.c, 3-5.d y 3-6.d). Esto es físicamente comprensible dado que la fase líquida siempre presentará una resistencia menor a los procesos de transferencia que la fase de vapor. La simplificación resultaría en una reducción de  $N-2$  ecuaciones (balances de energía en la interfase (ecuación (3-42))) haciendo el modelo “mas sencillo” de resolver porque el número de variables a iterar también se reduce. Sin embargo, esta simplificación no se puede generalizar dado que aquí solo se analizaron dos sistemas lo cual no es representativo (existe un extenso número de sistemas en procesos de destilación (Seader & Henley, 1998)).

El proceso para estimar los valores de las variables que conforman el modelo de no-equilibrio consume aproximadamente el 40% del tiempo total de convergencia. Sin embargo, estos estimados iniciales demostraron ser muy acertados, ya que los problemas aquí resueltos no presentaron divergencia.

El método de convergencia de Newton exige buenos estimados iniciales de las variables independientes para alcanzar una solución. Por esta razón fue tan importante esforzarse en la estimación inicial de las variables. Sin embargo, la complejidad de algunos problemas hace difícil obtener una estimación buena de estas variables. Entonces surge el método de continuación por homotopía como una buena alternativa de solución. El primer problema (sección 3.4.1) se resolvió con el método de Newton aplicando los algoritmos propuestos para la determinación de los estimados iniciales. No se presentaron problemas de convergencia y se llegó a la solución en 4 iteraciones. El segundo problema (sección

3.4.2) se resolvió con la misma metodología aplicada al primer ejemplo. Tampoco se presentaron problemas de convergencia y se llegó a la solución en 4 iteraciones. El ejemplo número 3 (sección 3.4.3) se resolvió con el método de la homotopía debido a su complejidad. Se alcanzó convergencia y resultados satisfactorios pero la inversión de tiempo fue muy alta (85 minutos aproximadamente). El consumo de tiempo está representado en la evaluación de las funciones de discrepancia, pero principalmente en la formación de las matrices necesarias en este método iterativo. Todos los problemas propuestos se resolvieron de forma adecuada. Sin embargo, dada la robustez del método de continuación por homotopía el consumo de tiempo es aproximadamente 5 veces mayor al que consume el método de Newton. Por tanto, se puede concluir que, en algunos casos, es más eficiente la inversión de tiempo en la determinación de buenos estimados iniciales que la inversión en un procedimiento iterativo complejo.

### 3.6 Bibliografía

- [1] Agreda, V. H.; Partin, L. R. & Heise, W. H.  
'High-Purity Methyl Acetate Via Reactive Distillation'  
*Chem. Eng. Prog.*, Febrero 1990, 40-46.
- [2] Allgower, E. L. & Georg, K.  
'Numerical Continuation Methods. An Introduction'.  
Springer, 1992.
- [3] Alopaeus, V. & Aittamaa, J.  
'Appropriate Simplifications in Calculation of Mass Transfer in a Multicomponent Rate-Based Distillation Tray Model'.  
*Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 2000, 4336-4345.
- [4] Billet, R. & Schultes, M.  
'Prediction of Mass Transfer Columns with Dumped and Arranged Packings'.  
*Trans. Inst. Ch. Engrs.*, **77**, 1999, 498-504.
- [5] Bollen, A. M.  
'Collected tales on mass transfer in liquids'.  
Ph. D. Tesis, 1999.
- [6] Bravo, J. L., Rocha, J. A. & Fair, J. R.  
'Mass Transfer in Gauze Packings'.  
*Hydrocarbon Processing*, **64**, 1985, 91-95.
- [7] de Groot, S. R.  
'Termodinámica de los procesos irreversibles'.

- Alambra, 1968.
- [8] Edgar, T. F. & Himmelblau, D. M.  
'Optimization of Chemical Processes'.  
McGraw-Hill, 1988.
- [9] Gmehling, J., Li, J. & Schiller, M.  
'A modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for  
Different Thermodynamic Properties'.  
*Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1993, 178-193.
- [10] Kooijman, H. A. & Taylor, R.  
'Estimation of Diffusion Coefficients in Multicomponent Liquid Systems'.  
*Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1991, 1217-1222.
- [11] Krishna, R. & Wesselingh, J. A.  
'The Maxwell – Stefan Approach to Mass Transfer'.  
*Chem. Eng. Sci.*, **52**, 1997, 861 - 911.
- [12] Krishnamurthy, R. & Taylor, R.  
'A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes.  
Part 1: Model Description and Method of Solution'.  
*AIChE J.*, **31**, 1985a, 449-455.
- [13] Krishnamurthy, R. & Taylor, R.  
'A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes.  
Part 2: Comparison with Experiment'.  
*AIChE J.*, **31**, 1985b, 456-465.
- [14] Larachi, F., Belfares, L., Iliuta, I. & Grandjean, B.  
'Heat and Mass Transfer in Cocurrent Gas-Liquid Packed Beds. Analysis,  
Recommendations and New Correlations'.  
*Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 2003, 222-242.
- [15] Piché, S., Grandjean, B. & Larachi, F.  
'Reconciliation Procedure for Gas-Liquid Interfacial Area and Mass-  
Transfer Coefficient in Randomly Packed Towers'.  
*Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 2002, 4911-4920.
- [16] Reid, R. C., Prausnitz, J. M. & Poling, B. E.  
'The Properties of Gases and Liquids'.  
McGraw-Hill, 1987.
- [17] Sanchez, C. A.  
'Modelación y Simulación de Columnas de Destilación Reactiva por Etapas  
de Equilibrio'.

Trabajo presentado para optar al título de ingeniero químico.  
Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales. 2004.

- [18] Seader, J. D. & Henley, E. J.  
'Separation Process Principles'.  
John Wiley & Sons, 1998.
- [19] Taylor, R. & Krishna, R.  
'Multicomponent Mass Transfer'.  
Wiley, 1993.
- [20] Torres, L. G., Martins, F. J. D., & Bogle, I. D. L.  
'Comparison of a Reduced Order Model for Packed Separation Processes  
and a Rigorous Nonequilibrium Stage Model'.  
*Braz. J. Chem. Eng.*, **17**, Diciembre 2000.
- [21] Vickery, D. J. & Taylor, R.  
'Path-Following Approaches to the Solution of Multicomponent, Multistage  
Separation Process Problems'.  
*AIChE J.*, **32**, 1986, 547-556.
- [22] Wang, J. C. & Henke, G. E.  
'Tridiagonal Matrix for Distillation'.  
*Hydrocarbon Processing*, **45**, 1966, 155-163.
- [23] Wesselingh, J. A. & Krishna, R.  
'Mass Transfer in Multicomponent Mixtures'  
Delf University Press, 2000.
- [24] Zuiderweg, F. J.  
'Sieve Trays: A View on the State of the Art'.  
*Chem. Eng. Sci.*, **37**, 1982, 1441 -1464.

# *APÉNDICE*

## *A*

### *TERMODINÁMICA*



### ***A.1 Cálculo de las entalpías residuales molares parciales a partir de ecuaciones de estado (EOS)***

Se sabe que una propiedad residual está definida como una corrección por no idealidad de la mezcla. Así, tiene que una propiedad cualquiera  $M$  está relacionada con su propiedad residual  $M^R$  de la siguiente forma (Elliot & Lira, 1998):

$$M = M^o + M^R \quad (\text{A-1})$$

Para la sustancia  $i$  se tiene:

$$\bar{M}_i = M_i^o + \bar{M}_i^R \quad (\text{A-2})$$

Donde el superíndice  $^o$  indica la propiedad en el gas ideal y la barra indica propiedad molar parcial. Por lo tanto,

$$\bar{M}_i^R = \bar{M}_i - M_i^o \quad (\text{A-3})$$

Es importante recordar que una propiedad molar parcial está definida con la siguiente ecuación (Elliot & Lira, 1998):

$$\bar{M}_i = \left[ \frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (\text{A-4})$$

La ecuación (A-4) tiene como característica que la sumatoria de las composiciones molares multiplicadas por la propiedad molar parcial de cada componente da como resultado la propiedad total, es decir:

$$M = \sum x_i \bar{M}_i \quad (\text{A-5})$$

La ecuación (A-4) se podría aplicar sin ningún problema a una propiedad residual, quedando de la forma:

$$\bar{M}_i^R = \left[ \frac{\partial(nM^R)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (\text{A-6})$$

Después de esta corta introducción se va a obtener una expresión para el cálculo de la entalpía molar parcial residual,  $\bar{H}_i^R$ , necesaria en la ecuación (A-2). Esto con el objeto de obtener la entalpía molar parcial del componente  $i$ ,  $\bar{H}_i$ , requerida en los cálculos de los

balances de energía de una columna de destilación basada en los modelos de no-equilibrio (Capítulo 3).

Es necesario obtener una expresión que represente  $\bar{H}_i$  en función de variables conocidas, por tanto, se expresa la energía libre de Helmholtz,  $A$ , y la energía interna,  $U$ , de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} A &= U - TS \\ U &= H - PV \end{aligned} \quad (\text{A-7})$$

Donde  $T$  es la temperatura absoluta,  $S$  es la entropía,  $P$  es la presión,  $V$  es el volumen y  $H$  es la entalpía. Organizando (A.7) se puede llegar a lo siguiente:

$$\frac{H}{RT} = \frac{A}{RT} + \frac{TS}{RT} + Z \quad (\text{A-8})$$

Donde  $Z$  es el factor de compresibilidad definido por la ecuación:

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (\text{A-9})$$

Ahora se plantea (A-8) para un gas ideal dando como resultado:

$$\frac{H^o}{RT} = \frac{A^o}{RT} + \frac{TS^o}{RT} + 1 \quad (\text{A-10})$$

Entonces, a la ecuación (A-8) se le sustrae (A-10), resultando:

$$H^R = (H - H^o) = (A - A^o) + T(S - S^o) + RT(Z - 1) \quad (\text{A-11})$$

Para el cálculo de  $H^R$  existen correlaciones dependiendo de la ecuación de estado que se utilice. Siguiendo el procedimiento del libro de Reid et al. (1987) para el cálculo de  $H^R$  se tiene que:

$$(A - A^o) = \frac{a_m}{b_m \sqrt{u^2 - 4w}} \ln(\beta_{uw}) - RT \ln\left(\frac{Z - B^*}{Z}\right) - RT \ln\left(\frac{V}{V^o}\right) \quad (\text{A-12})$$

$$(S - S^o) = R \ln\left(\frac{Z - B^*}{Z}\right) + R \ln\left(\frac{V}{V^o}\right) - \frac{1}{b_m \sqrt{u^2 - 4w}} \frac{\partial a_m}{\partial T} \ln(\beta_{uw}) \quad (\text{A-13})$$

$$\text{Siendo } \beta_{uw} = \frac{2Z + B^*(u - \sqrt{u^2 - 4w})}{2Z + B^*(u + \sqrt{u^2 - 4w})}$$

Donde  $u$  y  $w$  dependen de la ecuación utilizada (Reid et al., 1987). Reemplazando (A-12) y (A-13) en (A-11) se llega a:

$$H^R = \frac{1}{b_m \sqrt{u^2 - 4w}} \left( a_m - T \frac{\partial a_m}{\partial T} \right) \ln(\beta_{uw}) + RT(Z - 1) \quad (\text{A-14})$$

Ahora, se debe obtener la expresión  $nH^R$  necesaria en la ecuación (A-6) para el cálculo de la entalpía molar parcial residual.

$$nH^R = \frac{n}{b_m \sqrt{u^2 - 4w}} \left( a_m - T \frac{\partial a_m}{\partial T} \right) \ln(\beta_{uw}) + nRT(Z - 1) \quad (\text{A-15})$$

Aplicando la ecuación (A-6) a la (A-15) se tiene:

$$H_i^R = \alpha_1 \left( \alpha \frac{n}{b_m} \frac{\beta_1}{\beta_2} \left( \frac{\beta_2}{\beta_1^2} \frac{\partial \beta_1}{\partial n_i} - \frac{\beta_1}{\beta_2^2} \frac{\partial \beta_2}{\partial n_i} \right) + \ln \left( \frac{\beta_2}{\beta_1} \right) \left( \frac{n}{b_m} \frac{\partial \alpha}{\partial n_i} + \alpha \left( \frac{b_m}{b_m^2} \frac{\partial n}{\partial n_i} - n \frac{\partial b_m}{\partial n_i} \right) \right) \right) + \theta \quad (\text{A-16})$$

Donde:

$$\alpha_1 = \frac{1}{\sqrt{u^2 - 4w}}$$

$$\alpha = a_m - T \frac{\partial a_m}{\partial T} \quad (\text{A-17})$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial n_i} = \frac{\partial a_m}{\partial n_i} - T \frac{\partial^2 a_m}{\partial n_i \partial T}$$

$$\beta_1 = 2Z + B^* (u + \sqrt{u^2 - 4w})$$

$$\frac{\partial \beta_1}{\partial n_i} = 2 \frac{\partial Z}{\partial n_i} + \frac{\partial B^*}{\partial n_i} (u + \sqrt{u^2 - 4w}) \quad (\text{A-18})$$

$$\beta_2 = 2Z + B^* (u - \sqrt{u^2 - 4w})$$

$$\frac{\partial \beta_2}{\partial n_i} = 2 \frac{\partial Z}{\partial n_i} + \frac{\partial B^*}{\partial n_i} (u - \sqrt{u^2 - 4w}) \quad (\text{A-19})$$

$$\theta = RT \left( n \frac{\partial Z}{\partial n_i} + (Z - 1) \frac{\partial n}{\partial n_i} \right) \quad (\text{A-20})$$

La ecuación (A-16) permite calcular la entalpía molar parcial residual. Ahora se deben expresar las derivadas parciales en términos de variables conocidas. Para la ecuación de Peng-Robinson (PR) y Soave-Redlich-Kwong (SRK) (las cuales fueron usadas en este trabajo) se tiene lo siguiente (Reid et al., 1987):

$$A^* = \frac{a_m P}{R^2 T^2} \quad (\text{A-21})$$

Donde  $a_m$  está definido por la siguiente ecuación simplificada (toma el valor de la constante de corrección  $k_{ij}$  igual a cero (Reid et al., 1987)):

$$a_m = \left( \sum_i y_i a_i^{1/2} \right)^2 \quad (\text{A-22})$$

En la cual,

$$a_i = \frac{\Omega_a R^2 T_c^2}{P_c} \left( 1 + f_w (1 - T_r^{1/2}) \right)^2 \quad (\text{A-23})$$

Siendo  $\Omega_a$  y  $f_w$  dependiente de la ecuación de estado utilizada y  $T_r$  es la temperatura reducida. Si se deriva parcialmente la ecuación (A-22) con respecto a la temperatura se obtiene:

$$\frac{\partial a_m}{\partial T} = a_m^{1/2} \left( \sum_i y_i a_i^{-1/2} \frac{da_i}{dT} \right) \quad (\text{A-24})$$

Donde  $\frac{da_i}{dT}$  se obtiene derivando la ecuación (A-23) con respecto a la temperatura:

$$\frac{da_i}{dT} = - \left( \frac{\Omega_a}{P_c T_c T} \right)^{1/2} R T_c f_w a_i^{1/2} \quad (\text{A-25})$$

Ahora, para derivar las variables con respecto al número de moles del componente  $i$ , se deben expresar tales variables en función del número de moles. Según las ecuaciones de estado utilizadas, se tiene:

$$B^* = \frac{b_m P}{RT} \quad (\text{A-26})$$

Donde:

$$b_m = \sum_i y_i b_i = \frac{1}{n} \left( n_i b_i + \sum_{j \neq i} n_j b_j \right) \quad (\text{A-27})$$

Y

$$b_i = \frac{\Omega_b R T_c}{P_c} \quad (\text{A-28})$$

Por lo tanto:

$$\frac{\partial b_m}{\partial n_i} = \frac{1}{n} \left( b_i - b_m \frac{\partial n}{\partial n_i} \right) \quad (\text{A-29})$$

Ahora, derivando la ecuación (A-26) con respecto al número de moles del componente  $i$  se obtiene:

$$\frac{\partial B^*}{\partial n_i} = \frac{P}{RT} \frac{\partial b_m}{\partial n_i} \quad (\text{A-30})$$

Se procede a plantear la ecuación (A-22) en función del número de moles de cada componente.

$$a_m = \left( \sum_i y_i a_i^{1/2} \right)^2 = \frac{1}{n^2} \left( n_i a_i^{1/2} + \sum_{j \neq i} n_j a_j^{1/2} \right)^2 \quad (\text{A-31})$$

Entonces, se deriva la ecuación (A-31) con respecto al número de moles de  $i$  dando como resultado:

$$\frac{\partial a_m}{\partial n_i} = \frac{2}{n} \left( a_m^{1/2} a_i^{1/2} - a_m \right) \quad (\text{A-32})$$

Y derivando la ecuación (A-21) con respecto al número de moles tenemos:

$$\frac{\partial A^*}{\partial n_i} = \frac{P}{R^2 T^2} \frac{\partial a_m}{\partial n_i} \quad (\text{A-33})$$

Para obtener el término de la segunda derivada de  $a_m$  con respecto a  $n_i$  y a  $T$  se parte de la ecuación (A-32) y se obtiene lo siguiente:

$$\frac{\partial^2 a_m}{\partial n_i \partial T} = \frac{a_m^{1/2}}{n} \left( a_i^{-1/2} \frac{da_i}{dT} \right) + \left( \sum_i y_i a_i^{-1/2} \frac{da_i}{dT} \right) \left( \frac{1}{2} a_m^{-1/2} \frac{\partial a_m}{\partial n_i} - \frac{a_m^{1/2}}{n} \frac{\partial n}{\partial n_i} \right) \quad (\text{A-34})$$

Cabe anotar que:

$$n = n_i + \sum_{j \neq i} n_j \quad (\text{A-35})$$

Entonces,

$$\frac{\partial n}{\partial n_i} = 1 \quad (\text{A-36})$$

El último término que falta por obtener es la derivada del factor de compresibilidad con respecto al número de moles, el cual, por definición (ecuación (A-4)), es el factor de compresibilidad molar parcial. Las ecuaciones aquí utilizadas presentan la siguiente forma (Reid et al., 1987):

$$Z^3 - (1 + B^* - uB^*)Z^2 + (A^* + wB^{*2} - uB^* - uB^{*2})Z - (A^*B^* + wB^{*2} + wB^{*3}) = 0 \quad (\text{A-37})$$

Ahora, derivando implícitamente la ecuación (A-37) con respecto al número de moles y despejando se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{\partial Z}{\partial n_i} = \frac{A_1 Z^2 - B_1 Z + X_1}{A_2 Z^2 - B_2 Z + X_2} \quad (\text{A-38})$$

Donde se han definido los siguientes términos:

$$A_1 = (1 - u) \frac{\partial B^*}{\partial n_i} \quad (\text{A-39})$$

$$A_2 = 3$$

$$B_1 = \frac{\partial A^*}{\partial n_i} + (2wB^* - u - 2uB^*) \frac{\partial B^*}{\partial n_i} \quad (\text{A-40})$$

$$B_2 = 2(1 + B^* - uB^*)$$

$$X_1 = B^* \frac{\partial A^*}{\partial n_i} + (A^* + 2wB^* + 3wB^{*2}) \frac{\partial B^*}{\partial n_i} \quad (\text{A-41})$$

$$X_2 = A^* + wB^{*2} - uB^* - uB^{*2}$$

De esta manera se calcula la entalpía molar parcial residual de los componentes de una mezcla. En la Tabla A-1 se muestran los valores y parámetros para cada una de las ecuaciones de estado utilizados en este trabajo (Reid et al., 1987):

Tabla A-1: Parámetros para ecuaciones de estado

Ecuación	$u$	$w$	$\Omega_a$	$\Omega_b$	$f_w$
SRK	1	0	0.42748	0.08664	$0.48 + 1.574 \omega - 0.176 \omega^2$
PR	2	-1	0.45724	0.07780	$0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2$

En la Figura A-1 se muestran los resultados del cálculo de las entalpías residuales obtenidas con la ecuación de estado PR.

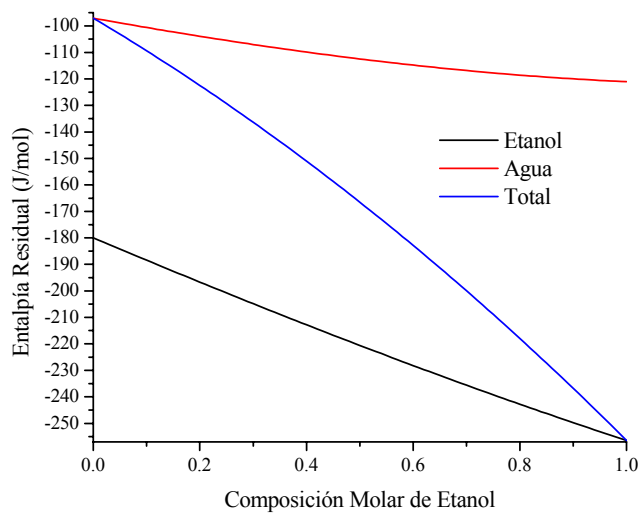


Figura A-1: Entalpías residuales para el sistema binario etanol - agua

En la Figura A-1 se observa la variación de las entalpías molares parciales residuales para el sistema etanol – agua con respecto a la composición molar de etanol. Esta figura se muestra solo con fines académicos (por si el lector desea reproducir los resultados aquí obtenidos).

## A.2 Cálculo de las entalpías molares parciales en exceso a partir de UNIFAC Dortmund

Es importante recordar las características de las propiedades molares parciales (ecuaciones (A-4) y (A-5)):

$$\bar{M}_i = \left[ \frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (\text{A-4})$$

$$M = \sum x_i \bar{M}_i \quad (\text{A-5})$$

Se debe recordar que, de acuerdo a la termodinámica, la energía libre de Gibbs en exceso,  $G^E$ , está relacionada con la entalpía molar en exceso,  $H^E$ , de acuerdo a la siguiente ecuación (Elliot & Lira, 1998):

$$-\frac{H^E}{RT^2} = \left[ \frac{\partial(G^E/RT)}{\partial T} \right]_{P,x} \quad (\text{A-42})$$

La energía libre de Gibbs en exceso se relaciona a su vez con los coeficientes de actividad del componente  $i$ ,  $\gamma_i$ , de acuerdo a la ecuación siguiente (Elliot & Lira, 1998):

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (\text{A-43})$$

Reemplazando la ecuación (A-43) en la (A-42) se obtiene:

$$-\frac{H^E}{RT^2} = \sum_i x_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (\text{A-44})$$

Ahora, si se aplica la ecuación (A-5) para expresar la entalpía molar parcial en exceso se tiene:

$$-\frac{H^E}{RT^2} = -\sum_i x_i \frac{\bar{H}_i^E}{RT^2} \quad (\text{A-45})$$

Si se comparan las ecuaciones (A-44) y (A-45) claramente se puede observar que:

$$-\frac{\bar{H}_i^E}{RT^2} = \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (\text{A-46})$$

De la ecuación (A-46) se partirá para obtener una expresión que permita calcular la entalpía molar parcial en exceso.

El modelo de UNIFAC Dortmund permite el cálculo de los coeficientes de actividad por medio de la suma de dos contribuciones, una combinatoria (C) y otra residual (R) y básicamente está planteado de la siguiente forma (Gmehling, et al., 1993):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{A-47})$$

Reemplazando la ecuación (A-47) en la (A-46) se obtiene:

$$-\frac{\bar{H}_i^E}{RT^2} = \frac{\partial \ln \gamma_i^C}{\partial T} + \frac{\partial \ln \gamma_i^R}{\partial T} \quad (\text{A-48})$$

La parte combinatoria es independiente de la temperatura (Gmehling, et al., 1993), por tanto:

$$-\frac{\bar{H}_i^E}{RT^2} = \frac{\partial \ln \gamma_i^R}{\partial T} \quad (\text{A-49})$$

La parte residual está definida por<sup>6</sup>:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k \nu_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (\text{A-50})$$

Por lo tanto,

$$-\frac{\bar{H}_i^E}{RT^2} = \sum_k \left( \nu_k^{(i)} \left( \frac{\partial \ln \Gamma_k}{\partial T} - \frac{\partial \ln \Gamma_k^{(i)}}{\partial T} \right) \right) \quad (\text{A-51})$$

Se tiene que  $\ln \Gamma_k$  está definido por:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left( 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \frac{\sum_m \Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{kn}} \right) \quad (\text{A-52})$$

Ahora, derivando la ecuación (A-52) con respecto a la temperatura se obtiene:

$$\frac{\partial \ln \Gamma_k}{\partial T} = Q_k \left( - \frac{\sum_m \Theta_m \Psi'_{mk}}{\sum_m \Theta_m \Psi_{mk}} - \sum_m \left( \frac{\Theta_m \Psi'_{km} \sum_n \Theta_n \Psi_{nm} - \Theta_m \Psi_{km} \sum_n \Theta_n \Psi'_{nm}}{\left( \sum_n \Theta_n \Psi_{nm} \right)^2} \right) \right) \quad (\text{A-53})$$

Donde:

---

<sup>6</sup> Si se desea mayor profundidad en el método de UNIFAC Dortmund se le pide al lector remitirse al artículo de Gmehling, et al. (1993).

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T}\right) \quad (\text{A-54})$$

Y

$$\Psi'_{nm} = \frac{d\Psi_{nm}}{dT} = \Psi_{nm} \left( \frac{a_{nm} - c_{nm}T^2}{T^2} \right) \quad (\text{A-55})$$

Se han propuesto las ecuaciones que permiten calcular las desviaciones de la idealidad, tanto para la fase de vapor (ecuación (A-16)) como para la fase líquida (ecuación (A-49)) las cuales son utilizadas para la simulación de una columna de destilación con los modelos de no-equilibrio. En la Figura A-2 se muestran resultados de entalpías en exceso calculadas a partir de UNIFAC Dortmund.

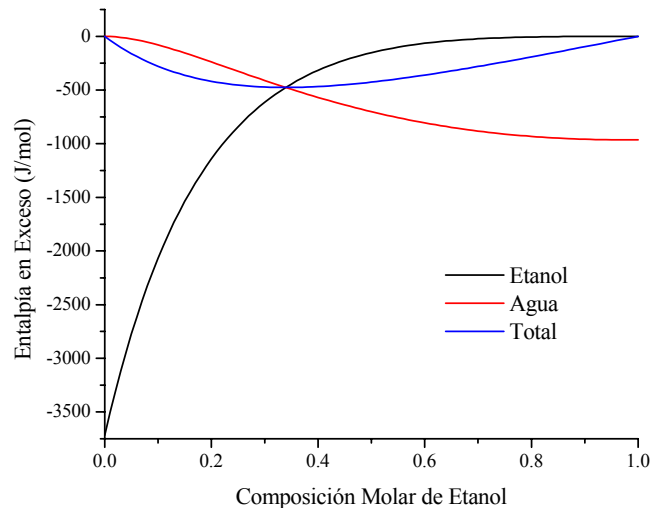


Figura A-2: Entalpías en exceso para el sistema etanol - agua

En la Figura A-2 se observa la variación de las entalpías molares parciales en exceso para el sistema etanol – agua con respecto a la composición molar de etanol. Esta figura se muestra solo con fines académicos (por si el lector desea reproducir los resultados aquí obtenidos).

### A.3 Bibliografía

- [1] Elliot, R. J. & Lira, C. T. 'Introductory Chemical Engineering Thermodynamics'. Prentice Hall, 1998.

- [2] Gmehling, J., Li, J. & Schiller, M.  
‘A modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for  
Different Thermodynamic Properties’.  
Ind. Eng. Chem. Res., 32, 1993, 178-193.
- [3] Reid, R. C., Prausnitz, J. M. & Poling, B. E.  
‘The Properties of Gases and Liquids’.  
McGraw-Hill, 1987.



***APÉNDICE***  
***B***

***SOLUCIÓN EXACTA A LAS ECUACIONES DE  
MAXWELL - STEFAN***



## B.1 El problema del bootstrap generalizado

De la ecuación (B-1) es claro que el conocimiento de los  $n-1$  flujos difusivos independientes,  $J_i$ , no son suficientes para permitir el cálculo de los  $n$  flujos molares  $N_i$ . Por lo que es necesaria una pieza adicional de información, ecuación (B-2). Esta condición adicional es expresada como una restricción lineal sobre los flujos  $N_i$ , la cual es muy práctica en procesos de destilación, absorción, condensación, extracción y difusión con reacción química heterogénea.

$$N_i = J_i + x_i N_t \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (\text{B-1})$$

$$\sum_{i=1}^n v_i N_i = 0 \quad (\text{B-2})$$

Donde los  $v_i$  se conocen como los coeficientes determinísticos, y toman expresiones diferentes dependiendo del tipo de transferencia de masa que se trate (difusión equimolar, difusión de Stefan, etc).

Multiplicando la ecuación (B-1) por  $v_i$  y aplicando la sumatoria que se indica en la ecuación (B-2), se tiene la expresión:

$$\sum_{i=1}^n v_i N_i = \sum_{i=1}^n v_i J_i + N_t \sum_{i=1}^n v_i x_i = 0 \quad (\text{B-3})$$

Despejando  $N_t$  tenemos:

$$N_t = - \left( \frac{\sum_{i=1}^n v_i J_i}{\sum_{i=1}^n v_i x_i} \right) = - \left( \frac{v_n J_n + \sum_{i=1}^{n-1} v_i J_i}{\sum_{i=1}^n v_i x_i} \right) \quad (\text{B-4})$$

Se sabe que<sup>7</sup>:

$$\sum_{i=1}^n J_i = 0 \quad y \quad J_n = - \sum_{i=1}^{n-1} J_i \quad (\text{B-5})$$

Reemplazando la ecuación (B-5) en (B-4) y operando algebraicamente se obtiene:

---

<sup>7</sup> Si se desea mayor profundidad en conceptos favor remitirse al libro de Taylor & Krishna (1993)

$$N_t = - \left( \sum_{k=1}^{n-1} \left[ \frac{(v_k - v_n)}{\sum_{j=1}^n v_j x_j} J_k \right] \right) \quad (\text{B-6})$$

Definiendo:

$$\Lambda_k = \frac{(v_k - v_n)}{\sum_{j=1}^n v_j x_j} \quad (\text{B-7})$$

La ecuación (B-6), nuevamente escrita, queda:

$$N_t = - \left( \sum_{k=1}^{n-1} \Lambda_k J_k \right) \quad (\text{B-8})$$

Reemplazando la ecuación (B-8) en la ecuación (B-1):

$$N_i = J_i - \left( \sum_{k=1}^{n-1} x_i \Lambda_k J_k \right) \quad (\text{B-9})$$

El flujo molar difusivo,  $J_i$ , se puede plantear como.

$$J_i = \sum_{k=1}^{n-1} \delta_{ik} J_k \quad (\text{B-10})$$

Donde:

$$\begin{aligned} \delta_{ik} &= 1 \rightarrow i = k \\ \delta_{ik} &= 0 \rightarrow i \neq k \end{aligned} \quad (\text{B-11})$$

Por lo tanto:

$$N_i = \sum_{k=1}^{n-1} [(\delta_{ik} - x_i \Lambda_k) J_k] \quad (\text{B-12})$$

Definiendo:

$$\beta_{ik} = \delta_{ik} - x_i \Lambda_k \quad (\text{B-13})$$

Se obtiene finalmente:

$$N_i = \sum_{k=1}^{n-1} \beta_{ik} J_k \quad (\text{B-14})$$

La ecuación (B-14) muestra claramente la relación que se establece entre los flujos difusivos,  $J_i$ , y los flujos molares,  $N_i$ , por medio de los términos  $\beta_{ik}$ , que corresponden a los elementos de la matriz *bootstrap*.

## B.2 El problema bootstrap en forma matricial

Se plantearán las ecuaciones (B-8) y (B-14) en forma matricial para que de esta forma su uso sea más práctico y cómodo. Escribiendo las ecuaciones (B-8) y (B-14) para un sistema tetracomponente, se tiene:

$$N_i = -(\Lambda_1 J_1 + \Lambda_2 J_2 + \Lambda_3 J_3) = -(\Lambda)^T (J) \quad (\text{B-15})$$

$$N_1 = \beta_{11} J_1 + \beta_{12} J_2 + \beta_{13} J_3$$

$$N_2 = \beta_{21} J_1 + \beta_{22} J_2 + \beta_{23} J_3$$

$$N_3 = \beta_{31} J_1 + \beta_{32} J_2 + \beta_{33} J_3$$

$$(N) = [\beta](J)$$

(B-16)

Las dimensiones de las ecuaciones matriciales (B-15) y (B-16) son de  $(n-1) \times (n-1)$ . La matriz  $[\beta]$  es la llamada matriz *bootstrap*, la cual es igual a la matriz identidad,  $[I]$ , en el caso más sencillo donde se presenta contradifusión equimolar ( $N_i=0$ ).

Las ecuaciones matriciales (B-15) y (B-16) aplican a lo largo de un camino difusivo. Por lo tanto para difusión en el seno de un fluido (subíndice  $b$ ), se tiene:

$$(N) = [\beta_b](J_b) \quad (\text{B-17})$$

Con ayuda de las ecuaciones mostradas en la sección B-3 de este Apéndice,  $J_b$ , se puede expresar como:

$$(J_b) = C_t [k_b^*] (\Delta x) \quad (\text{B-18})$$

Reemplazando la ecuación (B-18) en (B-17) se tiene:

$$(N) = C_t [\beta_b] [k_b^*] (\Delta x) \quad (\text{B-19})$$

De la misma forma se obtiene para la difusión en la interfase (subíndice  $I$ ).

$$(N) = C_t [\beta_I] [k_I^*] (\Delta x) \quad (\text{B-20})$$

### B.3 Soluciones exactas de las ecuaciones de Maxwell – Stefan para transferencia de masa multicomponente en fluidos ideales

Soluciones analíticas exactas de las ecuaciones de MS se pueden obtener para el modelo de película en mezclas de fluidos ideales en los cuales los coeficientes de difusión binarios  $\mathcal{D}_{ik}$  sean independientes de la composición e idénticos a la difusividad binaria de gases del par  $i-k$ .

Las ecuaciones de MS para una fase y son:

$$\frac{dy_i}{dr} = \sum_{j=1}^n \frac{(y_i N_j + y_j N_i)}{C_t \mathcal{D}_{ij}} \quad (\text{B-21})$$

Definiendo una distancia adimensional  $\eta=(r-r_o)/l$ , y  $dr=ld\eta$  la ecuación (B-21) se modifica dando como resultado:

$$\frac{dy_i}{d\eta} = y_i \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n \frac{N_j}{C_t \mathcal{D}_{ij} / l} - N_i \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n \frac{y_j}{C_t \mathcal{D}_{ij} / l} \quad (\text{B-22})$$

Además:

$$\sum_{j=1}^n y_j = 1, \quad y_n + \sum_{j=1}^{n-1} y_j = 1 \quad \text{y} \quad y_n + y_i + \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{n-1} y_j = 1 \quad (\text{B-23})$$

Sacando el  $n$ -ésimo término de la segunda sumatoria de la ecuación (B-22) se tiene:

$$\frac{dy_i}{d\eta} = y_i \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n \frac{N_j}{C_t \mathcal{D}_{ij} / l} - N_i \left( \frac{y_n}{C_t \mathcal{D}_{in} / l} + \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{n-1} \frac{y_j}{C_t \mathcal{D}_{ij} / l} \right) \quad (\text{B-24})$$

Reemplazando la ecuación (B-23) en la ecuación (B-24):

$$\frac{dy_i}{d\eta} = y_i \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n \frac{N_j}{C_t \mathcal{D}_{ij} / l} - N_i \left( \frac{1}{C_t \mathcal{D}_{in} / l} - \frac{y_i}{C_t \mathcal{D}_{in} / l} - \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{n-1} \frac{y_j}{C_t \mathcal{D}_{in} / l} + \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{n-1} \frac{y_j}{C_t \mathcal{D}_{ij} / l} \right) \quad (\text{B-25})$$

Agrupando términos se obtiene:

$$\frac{dy_i}{d\eta} = \left( \frac{N_i}{C_t \mathcal{D}_{in} / l} + \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n \frac{N_j}{C_t \mathcal{D}_{ij} / l} \right) y_i - \frac{N_i}{C_t \mathcal{D}_{in} / l} + \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{n-1} \left[ -y_j N_i \left( \frac{1}{C_t \mathcal{D}_{in} / l} - \frac{1}{C_t \mathcal{D}_{ij} / l} \right) \right] \quad (\text{B-26})$$

Definiendo:

$$\Phi_{ii} = \frac{N_i}{C_t \mathcal{D}_{in} / l} + \sum_{\substack{k=1 \\ i \neq k}}^n \frac{N_k}{C_t \mathcal{D}_{ik} / l} \quad (\text{B-27})$$

$$\Phi_{ij} = -N_i \left( \frac{1}{C_t \mathcal{D}_{ij} / l} - \frac{1}{C_t \mathcal{D}_{in} / l} \right) \quad (\text{B-28})$$

$$\Theta_i = -\frac{N_i}{C_t \mathcal{D}_{in} / l} \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (\text{B-29})$$

Se tiene entonces:

$$\frac{dy_i}{d\eta} = \Phi_{ii} y_i + \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{n-1} \Phi_{ij} y_j + \Theta_i \quad (\text{B-30})$$

La ecuación (B-30) es más conveniente escribirla en forma matricial de dimensión  $(n-1)$ . Para el caso de un sistema de cuatro componentes las ecuaciones son:

$$\begin{aligned} \frac{dy_1}{d\eta} &= \Phi_{11} y_1 + \Phi_{12} y_2 + \Phi_{13} y_3 + \Theta_1 \\ \frac{dy_2}{d\eta} &= \Phi_{22} y_2 + \Phi_{21} y_1 + \Phi_{23} y_3 + \Theta_2 \\ \frac{dy_3}{d\eta} &= \Phi_{33} y_3 + \Phi_{31} y_1 + \Phi_{32} y_2 + \Theta_3 \end{aligned} \quad (\text{B-31})$$

Así, la ecuación (B-30) escrita matricialmente queda:

$$\frac{d(y)}{d\eta} = [\Phi](y_i) + (\Theta) \quad (\text{B-32})$$

Donde:

$$[\Phi] = \begin{bmatrix} \Phi_{11} & \Phi_{12} & \dots & \Phi_{1,n-1} \\ \Phi_{21} & \Phi_{22} & \dots & \Phi_{2,n-1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_{n-1,1} & \Phi_{n-1,2} & \dots & \Phi_{n-1,n-1} \end{bmatrix} \quad (\text{B-33})$$

$$(y) = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \dots \\ y_{n-1} \end{pmatrix} \quad y \quad (\Theta) = \begin{pmatrix} \Theta_1 \\ \Theta_2 \\ \dots \\ \Theta_{n-1} \end{pmatrix} \quad (\text{B-34})$$

Las ecuaciones diferenciales resultantes tienen como condiciones de frontera las siguientes (para el modelo de película):

$$\begin{aligned} r = r_o &\rightarrow \eta = 0 \quad y_i = y_{io} \\ r = r_\delta &\rightarrow \eta = 1 \quad y_i = y_{i\delta} \end{aligned} \quad (\text{B-35})$$

Como  $C_b$ ,  $N_i$  y  $D_{ij}$  son constantes, la ecuación (B-32) representa un conjunto de ecuaciones diferenciales lineales con coeficientes constantes.

Transformando la ecuación (B-32):

$$\frac{d(y)}{d\eta} = [\Phi](y) + (\Theta) = [\Phi]((y) + [\Phi]^{-1}(\Theta)) \quad (\text{B-36})$$

Definiendo el vector  $(w) = ((y) + [\Phi]^{-1}(\Theta))$  y:

$$\frac{d(w)}{d\eta} = \frac{d(y)}{d\eta} \quad (\text{B-37})$$

La ecuación (B-36) queda entonces:

$$\frac{d(w)}{d\eta} = [\Phi](w) \quad (\text{B-38})$$

Con condición inicial  $\eta=0$  y  $(w) = (w_o) = (y_o) + [\Phi]^{-1}(\Theta)$ .

Integrando la ecuación (B-38) se tiene:

$$(w) = [\exp([\Phi]\eta)](w_o) \quad (\text{B-39})$$

Reemplazando  $(w_o) = (y_o) + [\Phi]^{-1}(\Theta)$  y  $(w) = (y) + [\Phi]^{-1}(\Theta)$  en la ecuación (B-39):

$$(y) = [\exp([\Phi]\eta)](y_o) + [[\exp([\Phi]\eta)] - [I]][[\Phi]^{-1}(\Theta)] \quad (\text{B-40})$$

Restando  $(y_o)$  en ambos lados de la ecuación (B-40), se tiene:

$$(y - y_o) = [\exp([\Phi]\eta) - [I]]((y_o) + [\Phi]^{-1}(\Theta)) \quad (\text{B-41})$$

Utilizando la segunda condición límite:

$$\eta = 1 \quad (y) = (y_\delta) \quad (\text{B-42})$$

Se tiene:

$$(y_\delta - y_o) = [\exp([\Phi]) - [I]]((y_o) + [\Phi]^{-1}(\Theta)) \quad (\text{B-43})$$

Despejando de la ecuación (B-43):

$$((y_o) + [\Phi]^{-1}(\Theta)) = [\exp([\Phi]) - [I]]^{-1}(y_\delta - y_o) \quad (\text{B-44})$$

Reemplazando en (B-41):

$$(y - y_o) = [\exp([\Phi]\eta) - [I]][[\exp([\Phi]) - [I]]^{-1}(y_\delta - y_o)] \quad (\text{B-45})$$

Ahora se obtendrán las expresiones para los flujos difusivos  $J_i$  para difusión unidimensional:

Si se expresa la ecuación (1-27) en forma unidimensional en variable independiente  $\eta$  queda de la forma:

$$(J) = -\frac{C_t}{l} [B]^{-1} [\Gamma] \frac{d(y)}{d\eta} \quad (\text{B-46})$$

Ahora, derivando la ecuación (B-45) se obtiene:

$$\frac{d(y)}{d\eta} = [\Phi][\exp([\Phi]\eta)][[\exp([\Phi]) - [I]]^{-1}(y_\delta - y_o)] \quad (\text{B-47})$$

Las ecuaciones (B-46) y (B-47) se pueden usar para evaluar el flujo difusivo en cualquier posición adimensional  $\eta$ . El flujo difusivo cuando  $\eta=0$ ,  $J_{i0}$  o en forma matricial  $(J_o)$ , es

$$(J_o) = \frac{C_t}{l} [B_o]^{-1} [\Phi][[\exp([\Phi]) - [I]]^{-1}(y_o - y_\delta)] \quad (\text{B-48})$$

La matriz  $[B_o]$  se obtiene usando  $y_{i0}$ . Además se define que:

$$[k_o^*] = \frac{[B_o]^{-1}}{l} [\Phi] [\exp([\Phi]) - [I]]^{-1} \quad (\text{B-49})$$

Para obtener los coeficientes de transferencia de masa a bajos flujos molares  $[k_o]$ , se toma el límite de la ecuación (B-49) cuando todos los  $N_i$  tienden a cero:

$$[k_o] = \lim_{N_i \rightarrow 0} \frac{[B_o]^{-1}}{l} [\Phi] [\exp([\Phi]) - [I]]^{-1} = \frac{[B_o]^{-1}}{l} \lim_{N_i \rightarrow 0} [\Phi] [\exp([\Phi]) - [I]]^{-1} \quad (\text{B-50})$$

Por regla de L'Hopital que plantea que:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{f(x)}{g(x)} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{f'(x)}{g'(x)} \quad (\text{B-51})$$

Entonces, la ecuación (B-50) límite queda:

$$[k_o] = \frac{[B_o]^{-1}}{l} \lim_{N_i \rightarrow 0} [I] [\exp([\Phi])]^{-1} \quad (\text{B-52})$$

Finalmente:

$$[k_o] = \frac{[B_o]^{-1}}{l} \quad (\text{B-53})$$

Los coeficientes de transferencia de materia a altos flujos difusivos están definidos por los coeficientes a bajos flujos multiplicados por un factor de corrección:

$$[k_o^*] = [k_o] [\Xi_o] \quad (\text{B-54})$$

Donde:

$$[\Xi_o] = [\Phi] [\exp([\Phi]) - [I]]^{-1} \quad (\text{B-55})$$

Alternativamente se pueden obtener las expresiones para el flujo difusivo cuando  $\eta=1$ :

$$(J_\delta) = -\frac{C_t}{l} [B_\delta]^{-1} \left. \frac{d(y)}{d\eta} \right|_{\eta=1} \quad (\text{B-56})$$

Resolviendo:

$$(J_{\delta}) = \frac{C_t}{l} [B_{\delta}]^{-1} [\Phi] [\exp([\Phi])] [\exp([\Phi]) - [I]]^{-1} (y_o - y_{\delta}) \quad (\text{B-57})$$

La matriz  $[B_{\delta}]$  se obtiene con  $y_{i\delta}$ . Ahora, se define que:

$$[k_{\delta}^{\bullet}] = \frac{[B_{\delta}]^{-1}}{l} [\Phi] [\exp([\Phi])] [\exp([\Phi]) - [I]]^{-1} \quad (\text{B-58})$$

Con el mismo procedimiento anterior y utilizando la regla de L'Hopital, se tiene:

$$[k_{\delta}] = \frac{[B_{\delta}]^{-1}}{l} \quad (\text{B-59})$$

Y el factor de corrección es:

$$[\Xi_{\delta}] = [\Phi] [\exp([\Phi])] [\exp([\Phi]) - [I]]^{-1} \quad (\text{B-60})$$

Comparando las ecuaciones (B-55) y (B-60) podemos escribir:

$$[\Xi_{\delta}] = [k_{\delta}] [\exp([\Phi])] \quad (\text{B-61})$$

Así, los coeficientes de transferencia de masa, a elevados flujos molares, se calculan con:

$$[k_{\delta}^{\bullet}] = [k_{\delta}] [\Xi_{\delta}] \quad (\text{B-62})$$

Recordando la solución *bootstrap*, los flujos  $N_i$  se pueden evaluar de una o dos expresiones equivalentes (seno del fluido e interfase) ecuaciones (B-19) y (B-20) de la sección B.2:

$$(N) = C_t [\beta_o] [k_o] [\Xi_o] (y_o - y_{\delta}) = C_t [W_o] (y_o - y_{\delta}) \quad (\text{B-63})$$

$$(N) = C_t [\beta_{\delta}] [k_{\delta}] [\Xi_{\delta}] (y_o - y_{\delta}) = C_t [W_{\delta}] (y_o - y_{\delta}) \quad (\text{B-64})$$

Donde se ha definido la matriz de coeficientes combinados de transferencia de masa como:

$$[W] = [\beta] [k] [\Xi] \quad (\text{B-65})$$

#### ***B.4 Bibliografia***

- [1] Taylor, R. & Krishna, R.  
'Multicomponent Mass Transfer'.  
Wiley, 1993.

*APÉNDICE*  
*C*

*DIFUSIVIDAD DE MAXWELL-STEFAN*



## C.1 Cálculo de la difusividad de Maxwell-Stefan

El cálculo de las difusividades en la fase líquida ha presentado cierta dificultad por las particularidades que presenta el comportamiento molecular en esta fase (Kooijman & Taylor, 1991). Sin embargo, en el presente trabajo se trató con el método propuesto por Kooijman & Taylor (1991) para calcular los coeficientes de difusión en mezclas líquidas multicomponentes. Este método presentó consistencia geométrica con respecto a la ecuación de Vignes para sistemas de dos componentes, además solo requirió coeficientes de difusión a dilución infinita. Sus resultados fueron comparados con otros métodos que requerían más datos y parámetros de ajuste como se muestra en el artículo de los autores ya mencionados.

Los coeficientes a dilución infinita para líquidos fueron calculados por el método de Tyn & Calus (Reid et al., 1987) y con el de Siddiqi & Lucas (1986). Los resultados de ambos métodos fueron muy similares. Los coeficientes de difusividad a dilución finita fueron calculados con la siguiente expresión propuesta por Kooijman y Taylor (1991):

$$D_{ij} = (D_{ij}^o)^{x_j} (D_{ji}^o)^{x_i} \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i, j}}^n (D_{ik}^o D_{jk}^o)^{\frac{x_k}{2}} \quad (C-1)$$

Como se aprecia de la expresión anterior solo es necesario conocer las difusividades a dilución infinita para cada componente participante de la mezcla y su composición para calcular los coeficientes a dilución finita de Maxwell-Stefan. La difusividad de la fase vapor se puede calcular con cualquiera de los métodos mostrados en la literatura (Reid et al., 1987). El cálculo de dichas difusividades presenta menos complicaciones que las de la fase líquida ya que en las fases menos densas las difusividades son poco dependientes de las composiciones de la mezcla. En el presente trabajo se utilizó la ecuación de Wilke & Lee (Reid et al., 1987) para el cálculo de la difusividad en la fase vapor.

## C.2 Bibliografía

- [1] Kooijman, H. A. & Taylor, R.  
'Estimation of Diffusion Coefficients in Multicomponent Liquid Systems'.  
Ind. Eng. Chem. Res., 30, 1991, 1217-1222.
- [2] Reid, R. C., Prausnitz, J. M. & Poling, B. E.  
'The Properties of Gases and Liquids'.  
McGraw-Hill, 1987.
- [3] Siddiqi & Lucas  
'Correlations for Prediction of Diffusion in Liquids'.  
Can. J. Chem. Eng., 64, 1986, 839-743.

- [4] Taylor, R. & Krishna, R.  
'Multicomponent Mass Transfer'.  
Wiley, 1993.