

## 4. Fundamentos teóricos de transferencia de materia

La transferencia de materia y su cinética ha sido objeto de muchos estudios a lo largo de la investigación en materias de ingeniería química. Especialmente para la destilación, los esfuerzos hechos para un entendimiento mejorado del proceso, han sido amplios. Lo más destacable ha sido el reconocimiento de los problemas de cálculo planteados al usar una simple eficiencia de plato (ya sea la de Murphee u otra).

Ya en 1941 Walter y Sherwood (Walter, 1941) concluyeron, después de estudios experimentales de carácter intensivo acerca de eficiencias de plato de Murphee para destilación, absorción y desorción, que diferentes eficiencias deberían ser usadas para cada componente en el diseño de torres de absorción para gasolina natural y gas de refinería. Este resultado se entiende como el primer comentario publicado, que tiene en cuenta las diferencias significativas y fundamentales entre el comportamiento de un sistema binario y el de un sistema multicomponente (tres o más componentes). Los efectos que pueden producir un comportamiento diferente de una mezcla multicomponente fueron aclarados más tarde por Toor (Toor, 1957), quien describe claramente las características peculiares de difusión en gases con tres componentes como el fenómeno de difusión inversa (difusión contra la fuerza motriz), el fenómeno de la barrera de difusión (ningún flujo difusivo aunque hay fuerza motriz) y el fenómeno de la difusión osmótica (flujo difusivo casi presencia de fuerza motriz).

También fue Toor quien desarrolló un ejemplo de diseño para demostrar que las eficiencias diferentes de los diferentes componentes - siendo una peculiaridad de los sistemas multicomponentes - pueden tener un efecto significativo en el diseño de una columna (Toor, 1960). Una aproximación general a la solución de problemas de difusión multicomponente fue realizada independientemente por Toor (Toor, 1964) y Stewart junto con Prober (Stewart, 1964).

En los años setenta se reanudaron las actividades de investigación en transferencia de materia en un programa de investigación experimental y teórico que se llevó a cabo en el instituto de ciencia y tecnología de la universidad de Manchester. Destilación,

absorción, extracción y condensación fueron las áreas de mayor interés. Un resumen de teoría y aplicaciones de transferencia de masa multicomponente fue publicado por Krishna y Taylor (Krishna, 1979). Aunque esta publicación demuestra, que los fenómenos de la transferencia de masa multicomponente pueden tener en algunos casos influencias significativas, los procedimientos eficientes de diseño, que incorporan dichos fenómenos y teorías avanzadas, solo fueron desarrollados en los últimos diez años (Vickery, 1986).

#### 4.1. Fundamentos termodinámicos

Todos los procesos de la ingeniería química se explican con tres diferentes fenómenos de intercambio : El intercambio de impulso, de calor y de materia. Estos tres diferentes fenómenos de intercambio se originan en tres diferentes fuerzas motrices. Estas tres fuerzas motrices se traducen en gradientes de temperatura, de presión y de potencial químico. Lo que se expone a continuación es una deducción breve de este hecho que tiene su formulación matemática en la ecuación (30).

La segunda ley fundamental de la termodinámica, que establece la relación entre el cambio de entropía y el de volumen y energía interna, se escribe en notación diferencial :

$$T dS = dU + p dV \Leftrightarrow T d(nS) = d(nU) + p d(nV) \quad (10)$$

De aquí se pueden deducir las siguientes relaciones donde las variables que aparecen como subíndice de los corchetes se mantienen constantes al realizar la derivada parcial.

$$\left[ \frac{\partial(nU)}{\partial(nS)} \right]_{nV, n} = T \quad (11)$$

$$\left[ \frac{\partial(nU)}{\partial(nV)} \right]_{nS, n} = -p \quad (12)$$

La segunda ley fundamental apuntada en la ecuación (10) solo se puede aplicar en esta forma para sistemas cerrados de una sola fase, en los cuales no hay ningún cambio de la cantidad total de materia. Si se quiere contemplar también el intercambio de materia con

el ambiente y / o reacciones químicas, hay que usar una formulación que da la energía interna también en función de la cantidad de moles del sistema:

$$nU = f(nS, nV, n_1, n_2, \dots) \quad (13)$$

Según las ecuaciones (10), (11) y (12) se puede escribir

$$d(nU) = \left[ \frac{\partial(nU)}{\partial(nS)} \right]_{nV, n} d(nS) + \left[ \frac{\partial(nU)}{\partial(nV)} \right]_{nS, n} d(nV) + \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial(nU)}{\partial n_i} \right]_{nV, nS, \{n_{i \neq k}\}} dn_i \quad (14)$$

Usando la siguiente definición del potencial químico en función del cambio de la energía interna

$$\mu_i = \left[ \frac{\partial(nU)}{\partial n_i} \right]_{nV, nS, \{n_{i \neq k}\}} \quad (15)$$

se obtiene la ley fundamental de la termodinámica para sistemas abiertos

$$d(nU) = T d(nS) - p d(nV) + \sum_{i=1}^M \mu_i dn_i \quad (16)$$

en la cual  $\mu_i$  se denomina potencial químico. El gradiente del potencial químico describe la fuerza motriz para el transporte de materia, tal como el gradiente de temperatura describe la fuerza motriz para la transferencia de calor y el gradiente de presión la fuerza motriz para el transporte de masa.

La aplicación de la ecuación fundamental (16) expresa la variación de la energía interna es difícil en la práctica, porque las variables  $nV$  y especialmente  $nS$  no son mensurables de forma directa. Por lo tanto se ha desarrollado una forma alternativa, que contiene como variables los valores fácilmente mensurables de temperatura y presión. Usando la energía de Gibbs  $G$

$$G = U + pV - TS \quad (17)$$

y tomando derivadas parciales

$$d(nG) = \frac{\partial(nG)}{\partial T} dT + \frac{\partial(nG)}{\partial p} dp + \sum_{i=1}^M \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} dn_i \quad (18)$$

y resulta la ecuación fundamental de Gibbs

$$d(nG) = -(nS)dT + (nV)dp + \sum_{i=1}^M \mu_i dn_i \quad (19)$$

El potencial químico se puede escribir también en función de la energía de Gibbs

$$\mu_i = \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T,p,\{n_{jk}\}} \quad (20)$$

Contemplando un sistema en equilibrio, los diferenciales  $dT=0$  y  $dp=0$  así como también la suma a continuación tiene que ser igual a cero.

$$\sum_{i=1}^M \mu_i dn_i = 0 \quad (21)$$

Esta misma ecuación tiene validez para un sistema de varias fases en equilibrio. Si se aplica la ecuación (21) para un equilibrio de dos fases  $\alpha$  y  $\beta$ , resulta:

$$\sum_{i=1}^M \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_{i=1}^M \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0 \quad (22)$$

Como se trata de una mezcla binaria los moles que pasan de la fase  $\alpha$  a la fase  $\beta$  son idénticos, así que:

$$dn_i^\alpha = -dn_i^\beta \quad (23)$$

De aquí resulta:

$$\sum_{i=1}^M (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0 \quad (24)$$

Por lo tanto para el equilibrio químico entre dos fases resulta:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^p \quad (i = 1, 2, 3, \dots, N) \quad (25)$$

Esto significa que el potencial químico para cada uno de los componentes tiene que ser igual en todas las fases para poder alcanzar el equilibrio.

La división de la ecuación (20) por  $R \cdot T$  y la solución en  $G$  da:

$$\frac{G}{RT} = \sum_{i=1}^M x_i \frac{\mu_i}{RT} \quad (26)$$

Con la correlación diferencial entre energía interna y entalpía:

$$d(nU) + p d(nV) = d(nH) - (nV)dp \quad (27)$$

se puede obtener de la definición de la energía de Gibbs (ecuación (17)), las siguientes expresiones:

$$\left[ \frac{\partial(G/RT)}{\partial T} \right]_{p,x} = -\frac{H}{RT^2} \quad (28)$$

$$\left[ \frac{\partial(G/RT)}{\partial p} \right]_{T,x} = \frac{V}{RT} \quad (29)$$

Introduciendo las ecuaciones (26), (28) y (29) en la ecuación (18) lleva a:

$$\frac{V}{RT} dp - \frac{H}{RT^2} dT - \sum_{i=1}^M x_i d\left(\frac{\mu_i}{RT}\right) = 0 \quad (30)$$

Esta es la forma más práctica de la ecuación Gibbs-Duhem, ya que las fuerzas motrices que actúan en un fluido están explícitamente mencionadas. la fuerza motriz para transporte de masa por diferencia de presión ( $dp$ ) y la de transferencia de calor por gradiente de temperatura ( $dT$ ). La fuerza motriz para el transporte selectivo de materia es objeto de discusión en los siguientes apartados.

## 4.2. Bases de la cinética de transferencia de materia

Considerando las relaciones expuestas en el apartado 4.1 resulta el gradiente del potencial químico como la fuerza motriz apropiada para la descripción de la difusión. Este será el punto de partida para exponer en los siguientes subcapítulos las bases de la cinética de transferencia de materia de forma resumida (Taylor, 1993).

### 4.2.1. Difusión en general

Bajo el término difusión se entiende la transferencia de masa en una fase, que se efectúa por un gradiente de potencial químico, equilibrando el gradiente solamente por un movimiento molecular. El transporte de materia en sistemas multicomponentes está influido por gradientes de concentración; a parte de los gradientes de concentración

también los gradientes de temperatura y de presión pueden tener su importancia. La difusión a base de gradientes de concentración se denomina difusión ordinaria. Esta difusión ordinaria es la base del análisis de difusión multicomponente como se expone a continuación.

#### 4.2.2. Difusión en mezclas binarias

Para cualquier componente  $i$  en difusión en un sistema de  $n$  componentes sin reacción, las ecuaciones de continuidad toman la forma (Krishna, 1993):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \dot{N}_i = 0 \quad i=1,2,3...M \quad (31)$$

donde  $c_i$  representa la concentración molar del componente  $i$ ,  $\dot{N}_i$  el flujo de componente  $i$  en referencia a una coordenada fija.

Para el caudal molar de materia vale :

$$\dot{N}_i = c_i u_i = c x_i v_i \quad i=1,2,3...M, \quad \sum_{i=1}^M \dot{N}_i = \dot{N} \quad (32)$$

De aquí se puede definir una velocidad molar promedio de referencia de la mezcla :

$$u = \frac{\sum_{i=1}^M c_i u_i}{\sum_{i=1}^M c_i} = \frac{1}{c_i} \sum_{i=1}^M c_i u_i \quad (33)$$

Para el caudal difusivo de un componente  $i$  relativo a esta velocidad molar promedio de referencia se puede hacer el siguiente planteo :

$$\dot{J}_i \equiv c_i (u_i - u) \equiv \dot{N}_i - x_i \dot{N} \quad i = 1,2,3...M \quad (34)$$

Con las definiciones de las ecuaciones (33) y (34) resulta para la densidad de corriente de difusión :

$$\dot{J}_i = c_i u_i - \frac{c_i}{c_i} \sum_{j=1}^M c_j u_j = \dot{N}_i - x_i \sum_{j=1}^M \dot{N}_j \quad i = 1,2,3...M \quad (35)$$

La suma de los  $\dot{N}_j$  es el flujo total de materia  $\dot{N}_i$ . Como se puede observar en la ecuación (35) el caudal total de un componente  $i$  se compone del flujo difusivo  $\dot{J}_i$  y del término  $x_i \dot{N}_i$  que está determinado por el flujo convectivo :

$$\dot{N}_i = \dot{J}_i - x_i \sum_{j=1}^M \dot{N}_j = \dot{J}_i + x_i \dot{N}_i \quad i = 1, 2, 3 \dots M \quad (36)$$

Por lo expuesto arriba se puede ver que hace falta distinguir entre dos tipos diferentes de flujos de materia :

- El flujo de difusión  $J$  en relación a la mezcla que se está moviendo
- El flujo de materia en relación a una interfase

Se puede contemplar el flujo difusivo como un flujo más fundamental, que solo depende de los gradientes de concentración mientras que el flujo en relación a la interfase es generalmente el parámetro más interesante para el ingeniero.

Para mezclas binarias se puede calcular la densidad de corriente de difusión mediante la ley de difusión de Fick. En esta ley los coeficientes de difusión de Fick  $D_{12}$ ,  $D_{21}$  representan los factores de proporcionalidad entre densidad de corriente de difusión y gradiente de difusión. Ley de Fick :

$$\dot{J}_1 = -c_1 D_{12} \nabla x_1 \quad \text{respectivamente} \quad \dot{J}_2 = -c_2 D_{21} \nabla x_2 \quad (37)$$

Haciendo un balance de materia de la difusión binaria ( $\dot{J}_1 + \dot{J}_2 = 0$ ) y con la condición de la suma de concentraciones ( $x_1 + x_2 = 1$ ) resulta para los coeficientes de difusión  $D_{12}$  y  $D_{21}$ :

$$D_{12} = D_{21} = D$$

Esto significa que solo existe un coeficiente de difusión característico para la descripción del proceso de difusión molecular en una mezcla binaria.

La ley de difusión de Fick es una ley típica de proporcionalidad a la fuerza motriz más obvia. Toda la incertidumbre se concentra en el factor de proporcionalidad, que es aquí el coeficiente de difusión. Este coeficiente de difusión de Fick depende generalmente de

la concentración y según las ideas originales del desarrollo de Fick, está definido como positivo. Dentro del marco de las ideas de difusión hechas por Fick, el flujo difusivo de cualquier componente  $i$ ,  $J_i$ , debe seguir la dirección del gradiente de concentración. En otras palabras, el signo de  $J_i$  siempre será el de  $-\nabla x_i$ . Con la definición del coeficiente de difusión según Fick, la ley de Fick no es capaz de describir los fenómenos como :

- Difusión "osmótica"
- Difusión "inversa"
- "Barrera" de difusión

Estos fenómenos se pueden describir plásticamente por un experimento que efectuaron Duncan y Toor (Duncan, 1962). Los autores investigaron la difusión de una mezcla ternaria de gases ideales con los componentes hidrógeno (1), nitrógeno (2) y dióxido de carbono (3). La construcción experimental es la de una célula de difusión que está constituida por dos esferas, que contienen al principio del experimento mezclas diferentes de los gases mencionados (Figura 9). Las concentraciones iniciales son las siguientes :

$$\text{Esfera 1 : } \quad x_1 = 0.50121, \quad x_2 = 0.49879, \quad x_3 = 0.0$$

$$\text{Esfera 2 : } \quad x_1 = 0.0, \quad x_2 = 0.50086, \quad x_3 = 0.49914$$

Ambas esferas están conectadas a través de un tubo capilar largo, que está cerrado al principio del experimento. En el instante de tiempo  $t=0$  se abre la válvula variando las concentraciones de los tres componentes en ambas esferas. Las presiones en ambas esferas antes de la apertura de la válvula son iguales, lo que significa que no puede haber ningún flujo viscoso. Como ambas esferas están selladas, no hay ningún flujo neto adentro o afuera del sistema, resultando en una difusión equimolar :

$$v = 0, \quad \dot{N}_1 + \dot{N}_2 + \dot{N}_3 = 0$$

Dióxido de carbono e hidrógeno se mueven en la dirección de sus respectivos gradientes de concentración y se comportan así según la ley de Fick. En cambio, el curso de



concentración de nitrógeno muestra un comportamiento diferente. Al principio, en el punto  $t = 0$ , la concentración de nitrógeno en esfera B es más grande que la en esfera A y según la ley de Fick se debe esperar un movimiento difusivo desde la esfera B hacia la esfera A. Esta previsión se cumple para el intervalo de tiempo  $t = 0$  hasta  $t$  alrededor de 1h, cuando se cruzan las curvas de concentración del nitrógeno. Después se pueden observar los tres fenómenos que aparecen en la Figura 9.

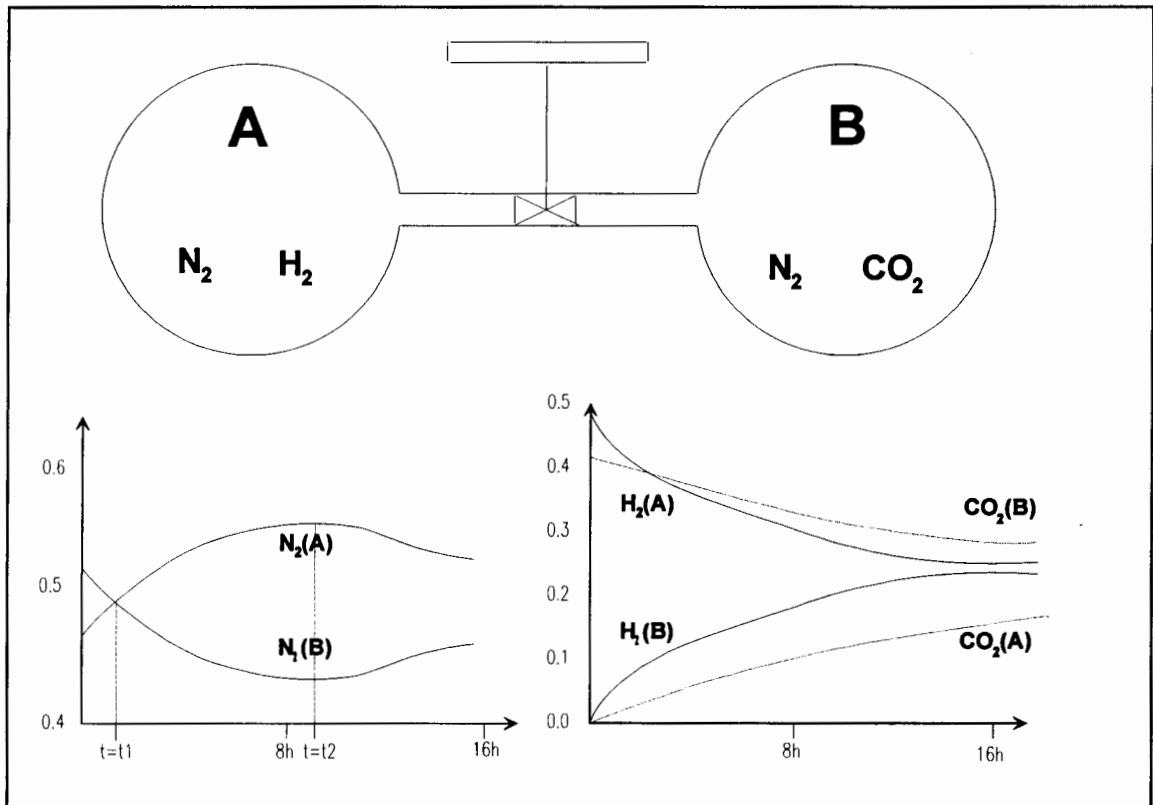


Figura 9 : Construcción experimental de Duncan y Toor y curso de concentración en las esferas A y B con los gases hidrógeno (1), nitrógeno (2) y dióxido de carbono (3).

### 1. Difusión "osmótica"

Esta forma de difusión se puede observar en el momento  $t = t_1$ . En este momento no existe ningún gradiente de difusión para nitrógeno. No obstante hay un flujo difusivo. De hecho según la ley de Fick en el momento  $t = t_1$  la difusión de nitrógeno ya debería haber parado. Para  $t = t_1$  valen las siguientes relaciones :

$$\nabla x_2 = 0, \quad \dot{J}_2 \neq 0, \quad t = t_1 \quad (38)$$

### 2. Difusión "inversa"

Se puede observar esta forma de difusión durante el intervalo de tiempo  $t_1 < t < t_2$  en el cual el gas difunde en dirección contraria al gradiente de concentración. Esta es la razón de llamar a este fenómeno difusión "inversa", ya que el flujo difusivo es al revés de lo esperado según la ley de Fick. Durante el tiempo  $t_1 < t < t_2$  valen las siguientes relaciones:

$$\frac{\dot{J}_2}{-\nabla x_2} > 0, \quad t_1 < t < t_2 \quad (39)$$

### 3. "Barrera" de difusión

El fenómeno de la barrera de difusión se puede observar en el momento  $t = t_2$ . En este momento el flujo difusivo es igual a cero, aunque existe un gran gradiente de concentración. El estado de la barrera de difusión se describe con las variables características siguientes:

$$\nabla x_2 \neq 0, \quad \dot{J}_2 = 0, \quad t = t_2 \quad (40)$$

En el intervalo de tiempo  $t > t_2$  el comportamiento difusivo de nitrógeno es "normal", lo que quiere decir que la concentración en la esfera A con una concentración más alta disminuye y la concentración de nitrógeno en la esfera B aumenta.

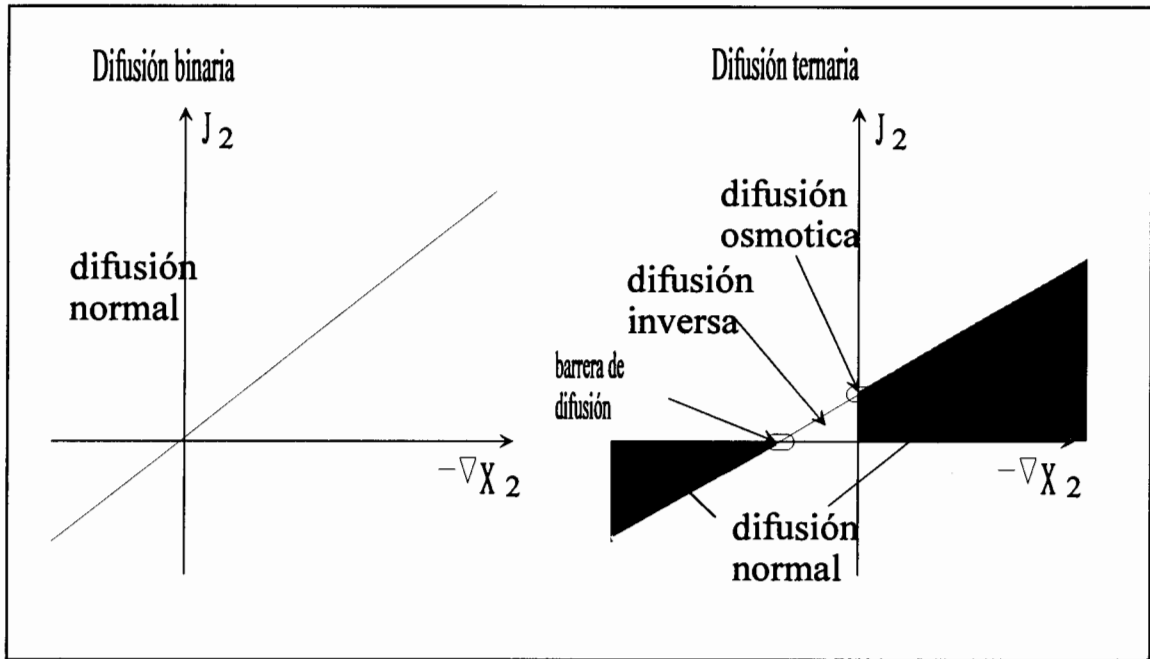


Figura 10: Figura de los efectos de interacción.

En la Figura 10 se puede observar la relación entre el gradiente de concentración y el caudal difusivo. Están claramente visibles las regiones de difusión normal y difusión inversa tal como los puntos de difusión osmótica y el punto de la barrera de difusión.

El experimento demuestra, que la suposición de tratar un gas a presión atmosférica como un gas ideal no es correcta para describir el comportamiento difusivo, ya que el "gas ideal" por definición es infinitamente diluido y por tanto no puede haber interacciones entre la moléculas.

Es obvio, que la aplicación de la ley de Fick según la ecuación (37) no tiene gran utilidad para describir los fenómenos mencionados, ya que el coeficiente de difusión en la ecuación de Fick tendría que tomar los siguientes valores para cumplir con las observaciones experimentales:

- $D \rightarrow \infty$ , para la difusión osmótica (véase ecuación (38))
- $D < 0$ , en la zona de difusión inversa (véase ecuación (39))
- $D = 0$ , para el momento de la existencia de la barrera de difusión (véase ecuación (40))

Este comportamiento raro de la difusión de nitrógeno se ha observado con experimentos para una mezcla de gases ideales a temperatura y presión constante en una situación que corresponde a difusión equimolar. Como es poco factible de trabajar con coeficientes de difusión que varían en un rango tan amplio como se menciona arriba (de hecho un coeficiente infinito es intratable), hace falta reemplazar la manera de pensar de Fick por una más fundamentada y más bien mecánica. Esto se puede realizar con la teoría de Maxwell-Stefan, que contempla dos diferentes factores, que tienen influencia sobre el movimiento de un componente (Maxwell, 1867), (Stefan, 1871). Estos dos factores son los siguientes :

1. *El gradiente de potencial (fuerza motriz) de un componente*

Este gradiente de potencial es el gradiente que mueve el componente relativo al movimiento de la mezcla.

2. *Fricción de los componentes con su ambiente*

El movimiento de cada componente dentro de la mezcla se restringe por la fricción de uno de los componentes con los demás.

Se puede explicar la influencia de la fricción por el comportamiento de una solución diluida de pequeñas partículas esféricas en un líquido. La fuerza motriz es el gradiente del potencial químico, que encuentra su adverso en la resistencia, que se provoca por la fricción entre partículas esféricas y líquido durante el movimiento de las partículas por el líquido. Esto se explicará en detalle para una mezcla binaria mediante la Figura 11.

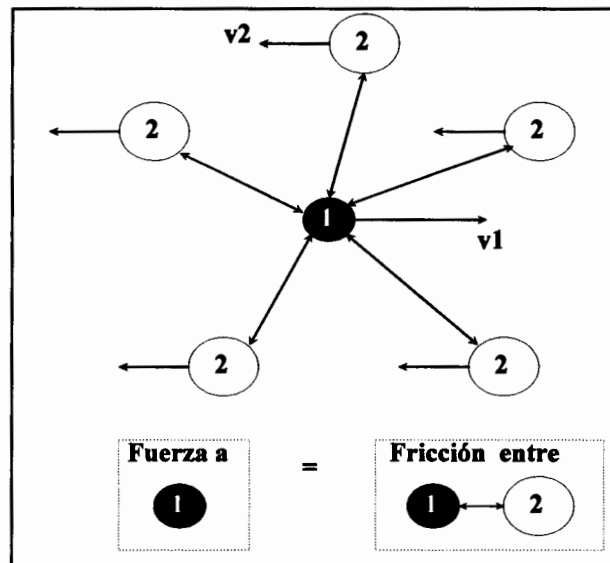


Figura 11 : Equilibrio de fuerza entre fuerza motriz y fricción para una mezcla binaria

En equilibrio dinámico, resulta del balance de fuerzas :

$$-\frac{d\mu_1}{dz} = x_2 N_A \frac{3\pi \eta_l (u_1 - u_2) d_2}{\uparrow \text{Fuerza de fricción por molecula}} \quad (41)$$

La división de ambas partes de la ecuación (41) por  $RT$  resulta en :

$$-\frac{d}{dz} \left[ \frac{\mu_1}{RT} \right] = x_2 \frac{(u_1 - u_2)}{D'_{12}} \quad (42)$$

con

$$D'_{12} = \frac{RT}{N_A 3\pi \eta_l d_2} \quad (43)$$

como ecuación de definición para el coeficiente de difusión de Maxwell-Stefan. El significado de la ecuación (42) es, que la fricción - expresada como gradiente de potencial químico - es proporcional a la velocidad relativa ( $u_1 - u_2$ ) y a la concentración  $x_2$ . Se puede interpretar el término  $RT/D'_{12}$  como coeficiente de fricción. Contemplando el uso del coeficiente en la ecuación (42),  $D'_{12}$  representa un coeficiente de fricción inverso, porque es el denominador de la ecuación.

Modificando la ecuación (42) usando la definición de los flujos  $\dot{N}_i$  según (32), se obtiene en formulación generalizada:

$$-\frac{x_1}{RT} \nabla \mu_1 = \frac{x_2 \dot{N}_1 - x_1 \dot{N}_2}{c_1 D'_{12}} \quad (44)$$

Para una mezcla no ideal de fluidos se pueden introducir los coeficientes de actividad de los componentes para expresar el lado izquierdo de la ecuación (44) como :

$$\frac{x_1}{RT} \nabla \mu_1 = \left( 1 + x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right) \nabla x_1 = \Gamma \nabla x_1 \quad (45)$$

donde  $\Gamma$  representa el factor termodinámico de corrección, que contempla el comportamiento real de la mezcla. Para mezclas extremadamente no-ideales, el factor  $\Gamma$  es generalmente una función altamente dependiente de la composición de la mezcla y desaparece en la región del punto crítico (Krishna, 1986).

Combinando las ecuaciones (44) y (45) después de introducir ( $x_2 = 1 - x_1$ ) y usando la ecuación (34) se obtiene:

$$\dot{J}_1 \equiv \dot{N}_1 - x_1 \dot{N}_1 = -c_1 D'_{12} \Gamma \nabla x_1 \quad (46)$$

La comparación entre la ecuación (46) y la ley de Fick (ecuación (37)) lleva a la siguiente relación entre el coeficiente de difusión de Fick  $D_{12}$  y el coeficiente de difusión de Maxwell-Stefan  $D'_{12}$ :

$$D_{12} = D'_{12} \Gamma \quad (47)$$

Por la gran dependencia del factor termodinámico de la composición, el factor de difusión de Fick también depende fuertemente de la concentración. Por ejemplo, cuando el factor de difusión de Fick varía entre  $40 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$  y  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$  en el rango de concentración de 0 a 1, el coeficiente de difusión de Maxwell-Stefan solo varía entre  $40 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$  y  $30 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$  (valores para una mezcla binaria de metanol y n-hexano). Como fórmula empírica para la dependencia del coeficiente de difusión de la concentración Wesselingh propone (Wesselingh, 1990) :

$$D'_{12} = \left[ D'_{12(x_1 \rightarrow 1)} \right]^{x_1} \left[ D'_{12(x_1 \rightarrow 0)} \right]^{1-x_1} \quad (48)$$

Los términos entre paréntesis son los valores del coeficiente de difusión de Maxwell-Stefan en ambos extremos del rango de concentración.

Para mezclas gaseosas a baja o bien moderada presión y para mezclas líquidas ideales, el factor termodinámico es  $\Gamma = 1$  y el coeficiente de difusión de Maxwell-Stefan es independiente de la concentración ; para este caso extremo los coeficientes de difusión de Maxwell-Stefan y los de Fick resultan ser idénticos. El coeficiente de difusión de Maxwell-Stefan tiene un significado físico fundamental como coeficiente de fricción inverso y es más fácilmente interpretable y predecible que el coeficiente de difusión de Fick. Este parámetro es el conglomerado de dos conceptos diferentes : Efectos de fricción y efectos de comportamiento no-ideal.

#### **4.2.3. Difusión en mezclas multicomponentes**

La representación mecanística, que se ha desarrollado para una mezcla binaria, se puede ampliar fácilmente a la difusión multicomponente en general, lo cual que no sería posible con la formulación de Fick.

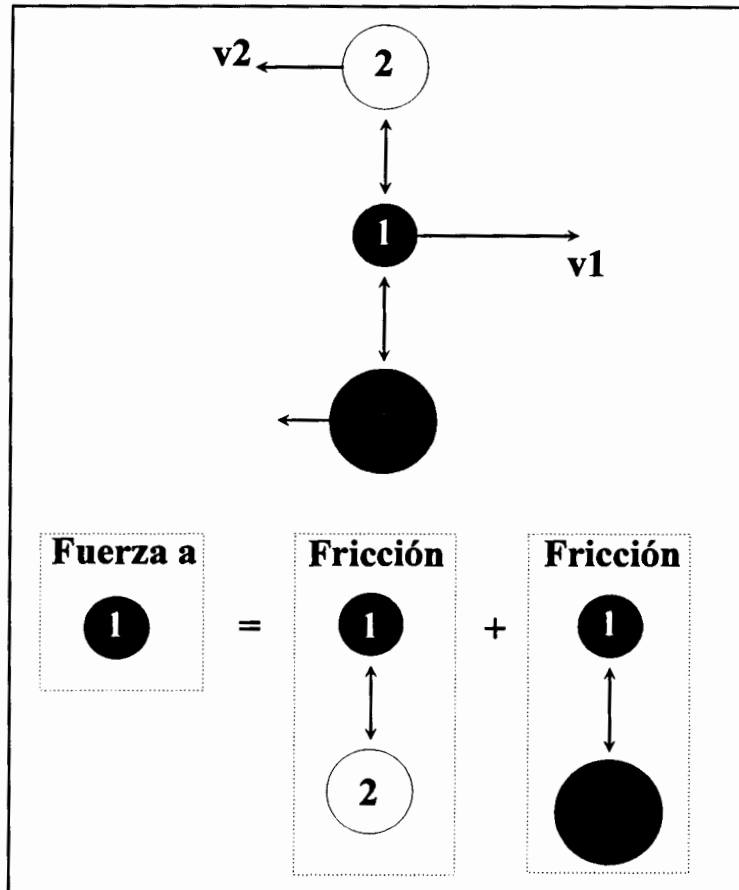


Figura 12 : Equilibrio entre fuerza motriz y fricción para una mezcla ternaria

Para una mezcla multicomponente, la fuerza hacia el componente 1 está en equilibrio con las fuerzas de fricción entre componente 1 y todos los demás componentes en la mezcla. Este hecho se observa en la Figura 12 para la mezcla más simple multicomponente, una mezcla ternaria.

La generalización de la ecuación (42) para una mezcla multicomponente es la siguiente :

$$-\frac{d}{dz} \left[ \frac{\mu_1}{RT} \right] = x_2 \frac{(u_1 - u_2)}{D'_{12}} + x_3 \frac{(u_1 - u_3)}{D'_{13}} + x_4 \frac{(u_1 - u_4)}{D'_{14}} \quad (49)$$

Los términos de la ecuación (49) representan la fricción entre los componentes 1-2, 1-3, 1-4 y siguientes. Se puede escribir la ecuación (49) en términos de flujo molar  $N_i$  para obtener la siguiente ecuación analógica a la ecuación (44) para una mezcla binaria :

$$-\frac{x_i}{RT} \nabla \mu_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^M \frac{x_j \dot{N}_i - x_i \dot{N}_j}{c_i D'_{ij}} = \frac{dx_i}{dz} \quad i = 1, 2, \dots, M \quad (50)$$



De las  $M$  ecuaciones que resultan de la ecuación (50) solo  $(M-1)$  ecuaciones son independientes por la restricción de Gibbs-Duhem :

$$\sum_{i=1}^M x_i \nabla \mu_i = 0 \quad (51)$$

Cuando el flujo difusivo debe ser expresado en función del gradiente de concentración, hay que tener en cuenta la restricción de Gibbs-Duhem de la ecuación (51) . Esto significa, que el lado izquierdo de la ecuación (50) debe tomar la forma de una matriz  $(M-1) \times (M-1)$  en función de la matriz de los factores termodinámicos  $[\Gamma]$  :

$$\frac{x_i}{RT} \nabla \mu_i = \sum_{j=1}^{M-1} \Gamma_{ij} \nabla x_j \quad \text{con} \quad \Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \quad i, j = 1, 2, \dots, M-1 \quad (52)$$

La combinación de las ecuaciones (50) y (51) - haciendo una formulación análoga a la de la ecuación (45) - resulta en :

$$-c[\Gamma](\nabla x) = [B](J) \quad \text{respectivamente} \quad (J) = -c[B]^{-1}[\Gamma](\nabla x) \quad (53)$$

usando la notación de una matriz cuadrada de dimensión  $(M-1)$ .  $J$  representa el vector de  $(M-1)$  componentes de los flujos difusivos como queda definido por la ecuación (34). Los elementos de la matriz  $[B]$  se pueden derivar de la ecuación (50) en función de los coeficientes de difusión  $D'_{ij}$  de Maxwell-Stefan según :

$$B_{ii} = \frac{x_i}{D'_{in}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^M \frac{x_k}{D'_{ik}} \quad \text{como elementos diagonales y} \quad B_{ij(i \neq j)} = x_i \left( \frac{1}{D'_{in}} - \frac{1}{D'_{ij}} \right) \quad (54)$$

Típicamente se define una matriz de coeficientes de difusión análogos a los coeficientes de Fick del caso binario usando la notación de una matriz  $(M-1) \times (M-1)$ :

$$[D] = [B]^{-1}[\Gamma] \quad (55)$$

Esta matriz se constituye por dos partes diferentes, que son la parte cinética  $([B]^{-1})$  y la parte termodinámica  $([\Gamma])$ . Los elementos  $D_{ij}$  de la matriz ya no pueden ser interpretados como coeficientes generalizados de Maxwell-Stefan. Esto se puede constatar en la formulación explícita de los coeficientes  $D_{ij}$ , que forman una matriz

cuadrática para una mezcla ideal ternaria ; para la mezcla ideal todos los coeficientes de la matriz  $\Gamma$  son igual a uno :

$$D_{11} = \frac{D'_{13}(x_1 D'_{23} + (1-x_1)D'_{12})}{(x_1 D'_{23} + x_2 D'_{13} + x_3 D'_{12})} \quad (56)$$

$$D_{12} = \frac{x_1 D'_{23}(D'_{13} - D'_{12})}{(x_1 D'_{23} + x_2 D'_{13} + x_3 D'_{12})} \quad (57)$$

$$D_{21} = \frac{x_2 D'_{13}(D'_{23} - D'_{12})}{(x_1 D'_{23} + x_2 D'_{13} + x_3 D'_{12})} \quad (58)$$

$$D_{22} = \frac{D'_{23}(x_2 D'_{13} + (1-x_2)D'_{12})}{(x_1 D'_{23} + x_2 D'_{13} + x_3 D'_{12})} \quad (59)$$

Lo que se ha hecho es transformar las ecuaciones de difusión de Maxwell-Stefan a una generalización matricial de la ley de Fick para explicar los efectos curiosos observados por Duncan y Toor (véase Figura 9). El desarrollo mediante matrices tiene como desventaja la escasa visualización del proceso físico, mientras que la formulación dada por Maxwell-Stefan permite explicar directamente el comportamiento del nitrógeno en la Figura 9 usando simplemente las ideas de interacción fuerza-fricción. En el ejemplo anterior, la fuerza motriz de nitrógeno es mucho más pequeña que la correspondiente de dióxido de carbono y de hidrógeno. El arrastre por fricción que ejerce el dióxido de carbono al nitrógeno es considerablemente más alto que el arrastre por fricción que ejerce el hidrógeno al nitrógeno. Esto se puede explicar por el hecho de que  $(1/D_{23}) \gg (1/D_{12})$ , lo que representa el hecho físico de una molécula pequeña ( $H_2$ ) de alta movilidad y alto coeficiente de difusión ( $D_{12}$ ) frente a una molécula grande ( $CO_2$ ) de poca movilidad y bajo coeficiente de difusión ( $D_{23}$ ).

Durante el intervalo de tiempo  $t_1 < t < t_2$  las fuerzas motrices de dióxido de carbono y de nitrógeno están contrapuestas. El flujo mucho más grande de dióxido de carbono arrastra nitrógeno en contradirección a su gradiente de concentración. Con el razonamiento hecho queda completamente claro que no se hubiera podido observar el efecto de la difusión inversa habiendo cambiado las cargas de dióxido de carbono y de

hidrógeno en las dos esferas, porque la fuerza motriz de dióxido de carbono y de nitrógeno actuarían en la misma dirección.

Con las definiciones hechas en las ecuaciones (56) a (59) resulta el flujo difusivo de los componentes 1 y 2 de una mezcla binaria en :

$$\dot{J}_1 = -c_1 D_{11} \nabla x_1 - c_1 D_{12} \nabla x_2 \quad \text{y} \quad \dot{J}_2 = -c_2 D_{21} \nabla x_1 - c_2 D_{22} \nabla x_2 \quad (60)$$

Tomando como ejemplo una mezcla ternaria se puede demostrar que los coeficientes de difusión cruzados  $D_{ij}$  ( $i \neq j$ ) en la matriz de Fick tienen una influencia más compleja y más amplia a la difusión multicomponente que en una mezcla binaria. La ecuación (60) demuestra que la fuerza motriz de componente 1 tiene una fuerte influencia asobre el componente 2 y viceversa. Estos efectos cruzados se explican por dos causas :

- Efectos del comportamiento termodinámico no-ideal del sistema
- Diferencias entre los coeficientes de difusión de Maxwell-Stefan (la fricción de los pares 1-2, 1-3 y 2-3 difieren considerablemente)

Los flujos de cruce se pueden relacionar con los fenómenos de difusión mencionados en el experimento de las dos esferas (Figura 9) :

- Difusión "osmótica"  $\dot{J}_2 \neq 0, \nabla x_2 = 0$
- Difusión "inversa"  $(\dot{J}_2 / -\nabla x_2) > 0, |D_{21} \nabla x_1| > |D_{22} \nabla x_2|$
- "Barrera" de difusión  $\dot{J}_2 = 0, \nabla x_2 \neq 0, |D_{21} \nabla x_1| = |D_{22} \nabla x_2|$

Analizando las relaciones expuestas [ecuaciones (56) a (59) y (60)] se nota que la relación entre los gradientes de concentración de los componentes (relación  $\nabla x_1 / \nabla x_2$ ) tiene una influencia grande sobre la presencia de efectos cruzados de difusión. Así, por ejemplo, un coeficiente de difusión de cruce pequeño  $D_{21}$  ( $D_{12}$ ) puede resultar en efectos cruzados considerables siempre y cuando los gradiente correspondientes  $\nabla x_1$  ( $\nabla x_2$ ) sean grandes. Por lo tanto, efectos cruzados tampoco pueden ser despreciados cuando los coeficientes de difusión de Fick  $D_{21}$  y  $D_{12}$  son pequeños. Estos coeficientes

son pequeños para mezclas ideales no polares para las cuales  $D'_{12} \approx D'_{13} \approx D'_{23}$ , porque en estas mezclas las diferencias  $(D'_{13} - D'_{12})$  y  $(D'_{23} - D'_{12})$  son pequeñas.

#### 4.2.4. Determinación de coeficientes de difusión en gases

La determinación de los coeficientes de difusión en gases se efectúa generalmente con modelos teóricos o teórico-empíricos, que son ampliamente aceptados para gases. Un modelo de cálculo para los coeficientes de difusión es muy importante, porque la determinación de coeficientes de difusión mediante experimentos es bastante complicada.

El coeficiente de difusión en gases depende para presiones bajas de la temperatura y de la presión y en muy buena aproximación no depende de la composición de la mezcla. La correlación más usada para el cálculo de coeficientes de difusión es el método desarrollado por Fuller, Schettler y Giddings (Fuller, 1966). Este método está basado en un estudio experimental extensivo y en la minimización del error cuadrático comparando la correlación con ocho diferentes ya existentes. La correlación calcula los coeficientes de difusión en mezclas binarias a presiones bajas según :

$$D_{ij} = \frac{10^{-3} (T^v)^{1,75} \left( \frac{M_i + M_j}{M_i M_j} \right)^{0,5}}{p^v \left[ (\sum \tau_i)^{1/3} + (\sum \tau_j)^{1/3} \right]^2} 1,013 \quad (61)$$

Los  $\tau_{ij}$  en la ecuación (61) son los volúmenes de difusión de los grupos moleculares o atómicos individuales listados en la Tabla 5.

Tabla 5 : Volúmenes de difusión

Volúmenes de difusión atómicos y estructurales para átomos y moléculas simples			
C	16.5	Kr	22.8
H	1.98	(Xe)	37.9
O	5.48	CO	18.9
(N)	5.69	CO <sub>2</sub>	26.9
(Cl)	19.5	N <sub>2</sub> O	35.9
(S)	17.0	(CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> )	114.8
H <sub>2</sub>	7.07	(SF <sub>6</sub> )	69.7
D <sub>2</sub>	6.70	(Cl <sub>2</sub> )	37.7
He	2.88	(Br <sub>2</sub> )	67.2
N <sub>2</sub>	17.9	(SO <sub>2</sub> )	41.1
O <sub>2</sub>	16.6	Anillo aromático o heterocíclico	-20.2
Aire	20.1		
Ne	5.59		
Ar	16.1		

( ) indica que el valor está basado en pocos puntos de muestra

Con los datos arriba mencionados se calculan los siguientes volúmenes de difusión para los compuestos usados sumando los valores individuales :

Tabla 6 : Volúmenes de difusión de los compuestos usados

Compuesto	$\Sigma\tau_i$ - volumen de difusión
Metanol	29.90
Agua	12.7
Ciclohexano	102.56
Tolueno	111.14
Clorobenceno	108.2
Butanol	91.28

#### 4.2.5. Determinación de los coeficientes de difusión en líquidos

Una fase líquida es mucho más densa que una fase gaseosa y por tanto las interacciones entre las moléculas son más fuertes y más frecuentes, lo que resulta en coeficientes de difusión más pequeños que los coeficientes de difusión en la fase gaseosa.

Para una mezcla binaria, en la cual un componente está disuelto en concentración infinitamente pequeña, se puede calcular el coeficiente de difusión binario mediante la correlación de Hayduk y Minhas que se recomienda por su bajo error de cálculo. Para una disolución no-acuosa vale (Reid, 1993):

$$D_{12}^0 = 1.55 \cdot 10^{-8} \frac{T^{1.29} (P_2^{0.5} / P_1^{0.42})}{\eta_2^{0.92} V_2^{0.23}}$$

En esta ecuación  $V$  es el volumen molar en  $\text{cm}^3/\text{mol}$  a la temperatura de ebullición normal y los  $P$  son variables de ayuda, que pueden ser determinados por :

$$P = V\sigma^{1/4}$$

donde  $\sigma$  representa la tensión superficial en  $10^{-3} \text{ N/m}$  y  $V$  es el volumen molar en  $\text{cm}^3/\text{mol}$  con ambos valores medidos a la misma temperatura. La viscosidad dinámica está representada por  $\eta$  en cP.

Para calcular la dependencia de concentración de los coeficientes de difusión en líquidos a base de los coeficientes de difusión en disolución infinita, Górak desarrolló la regla de mezcla (Górak, 1994):

$$D_{12} = \left[ (D_{12}^0)^{x_2} (D_{21}^0)^{x_1} \right] \Gamma_{12}$$

en la cual se usan, en el caso de tratar mezclas multicomponentes, las pseudo-concentraciones :

$$x'_1 = \frac{x_1}{x_1 + x_2} \quad \text{y} \quad x'_2 = \frac{x_2}{x_1 + x_2}$$

Dividiendo cada concentración por la suma de concentraciones de su respectivo par binario resulta en que la suma de las pseudo-concentración del par binario es igual a uno, tal como se tratase de una mezcla binaria de los dos componentes del par binario.

### 4.3. Transferencia de materia entre dos fases

Hasta ahora solo se ha contemplado la transferencia por difusión en una sola fase y hay que ampliar el fenómeno de la transferencia de materia a la transferencia de una fase a la otra, tal y como aparece en la destilación. Como base de la discusión se contempla un sistema de dos fases "x" para el líquido e "y" para el vapor. Las concentraciones en la interfase son "x<sup>l</sup>" el líquido e "y<sup>v</sup>" para el vapor. Se supone que la interfase en si no

representa ninguna resistencia para la transferencia de materia y se supone la existencia del equilibrio vapor líquido (VLE) en la interfase. La Figura 13 indica los perfiles de concentración en vapor y líquido para varios componentes en una mezcla multicomponente.

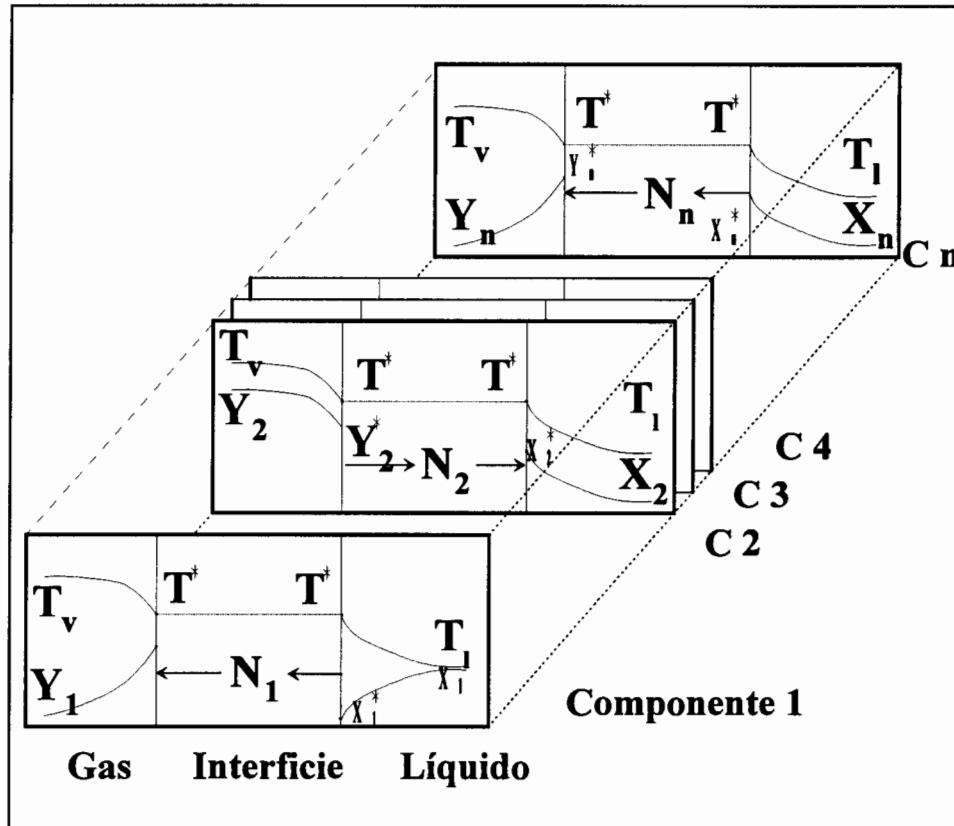


Figura 13 : Perfiles de concentración en la interfase durante el proceso de transferencia

**4.3.1. El coeficiente de transferencia de materia binario**

El coeficiente de transferencia de materia  $k$  en una fase  $x$  de un sistema binario, se define de la manera siguiente :

$$k = \lim_{\substack{\dot{N}_1 \rightarrow 0 \\ \dot{N}_2 \rightarrow 0}} \frac{\dot{N}_1 - x_{1b} \dot{N}_t}{c_t (x_{1b} - x_1^I)} = \frac{j_{1b}}{c_t \Delta x_1} \tag{62}$$

El índice  $b$  indica que se trata de un valor en el interior de la fase ("bulk phase"); la diferencia de concentración  $\Delta x_1$  es la diferencia de concentración entre la interfase y el interior de la fase. Esta concentración en el interior equivale generalmente casi a la

concentración total de la fase, porque el grosor de la región cerca de la interfase, en la cual existe el gradiente de concentración, es muy pequeño. La ecuación (62) vale también para la fase "y" de vapor. Según la definición de la ecuación (62) con el flujo molar en  $\text{kmol/s}/(\text{m}^2 \text{ de superficie de interfase})$  y  $c_i$  en  $\text{kmol}/\text{m}^3$  resulta  $\text{m/s}$  como unidad para el coeficiente de transferencia  $k_b$ . Cambiando la ecuación (26) resulta :

$$\nabla x_1 = \frac{-x_1 x_2 (u_1 - u_2)}{\left[ \frac{x_1}{RT} \right] \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} D'_{12}} = \frac{-x_1 x_2 (u_1 - u_2)}{D} \quad (63)$$

De las ecuaciones (63) y (26) resulta:

$$\frac{x_1}{RT} \nabla \mu_1 = -\frac{j_1}{c_i D'_{12}} = -\frac{x_1 (u_1 - u)}{D'_{12}} \quad (64)$$

donde  $u$  es la velocidad promedio de las moléculas. Según la definición del coeficiente de transferencia de materia se puede escribir:

$$k_b = \frac{u_1 - u}{\Delta x_1 / x_{1b}} \quad (65)$$

El dividendo del lado derecho de la ecuación (65) representa la velocidad de transferencia del componente 1 respecto al promedio molar de la velocidad de la mezcla. Para un sistema binario (pero no siempre para un sistema multicomponente) el cociente de la ecuación (65) es positivo y el coeficiente  $k_b$  también. El divisor de la ecuación (65) nunca es más grande que uno, así que se puede escribir :

$$k_b \geq (u_1 - u) \quad (66)$$

La ecuación (66) da una explicación física del coeficiente  $k_b$ ; es la velocidad máxima (relativamente a la velocidad de la mezcla) con la cual un componente puede ser transferido a la mezcla. La velocidad real de transferencia del componente está dada por :

$$(u_1 - u) = k_b \frac{\Delta x_1}{x_{1b}} \quad (67)$$

Para explicar la restricción  $\dot{N}_1 \rightarrow 0$ ,  $\dot{N}_2 \rightarrow 0$  de la ecuación (62) hay que contemplar el proceso de transferencia de materia de manera más exacta. Durante el proceso de transferencia los perfiles de concentración y velocidad se distorsionan por el flujo de los



componentes 1 y 2 a través de la interfase. El coeficiente de transferencia de materia de la ecuación (62) corresponde a condiciones de flujos muy pequeños cuando los efectos de distorsión no están presentes. Estos coeficientes de flujo bajo son generalmente los que están disponibles por correlaciones, porque se obtienen las correlaciones bajo condiciones de flujo bajo. Para la situación real de condiciones finitas se puede escribir :

$$k_b^* = \frac{\dot{N}_1 - x_{1b}\dot{N}_t}{c_1\Delta x_1} = \frac{J_{1b}}{c_1\Delta x_1} \quad (68)$$

Para relacionar los coeficientes de transferencia de materia de bajo flujo ( $k$ ) con los de alto flujo ( $k^*$ ) se usa una relación de la forma :

$$k_b^* = k_b \Xi \quad (69)$$

donde  $\Xi$  representa el factor de corrección para contemplar los efectos de un flujo finito. La forma exacta del factor de corrección depende del perfil de concentración y por lo tanto del modelo hidrodinámico usado. Para la destilación, la corrección por el factor  $\Xi$  es generalmente despreciable (Górak, 1990).

#### 4.3.2. Definición del coeficiente de transferencia de materia en un sistema multicomponente

La mejor manera de describir matemáticamente la transferencia de materia en sistemas multicomponente es la anotación en forma de matrices de dimensión (n-1). Usando los coeficientes de difusión para flujos grandes,  $k_b^*$ , resulta la siguiente definición de la matriz  $[k_b^*]$  :

$$(\dot{J}_b) \equiv (\dot{N}) - (x_b)\dot{N}_t = c_b [k_b^*] (x_b - x^t) \quad (70)$$

donde los coeficientes de flujo finito están relacionados con los de flujo infinitamente pequeño por :

$$[k_b^*] = [k_b] [\Xi_b] \quad (71)$$

donde  $[\Xi]$  representa la matriz de factores de corrección. Para una mezcla ternaria se puede escribir la ecuación (70) de la siguiente manera :

$$(\dot{J}_b) = c_t [k_b^*] (x_b - x^I) = c_t \begin{bmatrix} k_{11}^* & k_{12}^* \\ k_{21}^* & k_{22}^* \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta x_2 \end{pmatrix} \quad (72)$$

Así resulta de forma análoga a la ecuación (60) lo siguiente para los flujos difusivos  $\dot{J}_i$ :

$$\dot{J}_1 = c_1 k_{11}^* \Delta x_1 + c_1 k_{12}^* \Delta x_2 \quad \text{y} \quad \dot{J}_2 = c_1 k_{21}^* \Delta x_1 + c_1 k_{22}^* \Delta x_2 \quad (73)$$

### 4.3.3. El problema del "Bootstrap"

Analizando cuidadosamente la ecuación (49) se nota que solamente aparecen diferencias de velocidades. Estas diferencias solamente informan acerca de la velocidad relativa dentro de la mezcla, pero no informan acerca de la velocidad absoluta de la mezcla en total, relativa a una interfase. Además todos los flujos molares  $\dot{N}_i$  son independientes mientras que solo hay (n-1) flujos difusivos  $\dot{J}_i$  independientes. Para poder obtener una ecuación adicional y determinar el sistema de ecuaciones completamente hay que añadir una ecuación de otra clase. Esta ecuación fija el sistema con una condición de contorno y calcula la velocidad con relación al punto de referencia. Este punto de referencia es generalmente la interfase. La condición de contorno se llama en la literatura inglesa "Bootstrap condition", imaginándose el cordón de una bota amarrando el sistema.

La ecuación adicional que permite establecer una relación directa entre los flujos molares  $\dot{N}_i$  y los flujos difusivos  $\dot{J}_i$  es el balance de energía a través de la interfase. En la interfase existe continuidad de los flujos de energía y de materia:

$$\dot{E}^x = \dot{q}^x + \sum_{i=1}^M \bar{H}_i^x \dot{N}_i = \dot{E} = \dot{q}^y + \sum_{i=1}^M \bar{H}_i^y \dot{N}_i = \dot{E}^y \quad (74)$$

$$\dot{N}_i^x = \dot{J}_{ib}^x + x_{ib} \dot{N}_i^x = \dot{N}_i = \dot{J}_{ib}^y + y_{ib} \dot{N}_i^y = \dot{N}_i^y \quad \text{con} \quad \dot{N}_i^x = \dot{N}_i = \dot{N}_i^y \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (75)$$

Cambiando la ecuación (74) se puede escribir :

$$\begin{aligned}
\dot{q}^x - \dot{q}^y &= \sum_{i=1}^M (\bar{H}_i^y - \bar{H}_i^x) \dot{N}_i = \sum_{i=1}^M \lambda_i \dot{N}_i \\
&= \sum_{i=1}^n \lambda_i J_i^y + \sum_{i=1}^M \lambda_i y_i \dot{N}_i = \sum_{i=1}^M \lambda_i J_i^x + \sum_{i=1}^M \lambda_i x_i \dot{N}_i \\
&= \sum_{i=1}^M (\lambda_i - \lambda_n) J_i^y + \bar{\lambda}_y \dot{N}_i = \sum_{i=1}^M (\lambda_i - \lambda_n) J_i^x + \bar{\lambda}_x \dot{N}_i
\end{aligned} \tag{76}$$

donde  $\lambda$  representa la entalpía de vaporización con

$$\bar{\lambda}_y = \sum_{i=1}^M \lambda_i y_i \quad ; \quad \bar{\lambda}_x = \sum_{i=1}^M \lambda_i x_i$$

Con la combinación de las ecuaciones (75) y (76) se puede obtener una expresión para el caudal total molar :

$$\dot{N}_i = \frac{\dot{q}^x - \dot{q}^y}{\bar{\lambda}_y} - \frac{\sum_{k=1}^{M-1} (\lambda_k - \lambda_n) J_k^y}{\bar{\lambda}_y} \tag{77}$$

Combinando (M-1) ecuaciones de la ecuación (75) con la ecuación (77), se obtiene :

$$\dot{N}_i = (1 - \Lambda_i y_i) J_i^y - y_i \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{M-1} \Lambda_k J_k^y + y_i \frac{\Delta \dot{q}}{\bar{\lambda}_y} \quad (i = 1, 2, \dots, M) \tag{78}$$

En la ecuación (78) se han definido los siguientes parámetros :

$$\Lambda_k = (\lambda_k - \lambda_n) / \bar{\lambda}_y \quad ; \quad \Delta \dot{q} = \dot{q}^x - \dot{q}^y \tag{79}$$

La ecuación (78) puede ser escrita en notación matricial de dimensión (n-1) :

$$(\dot{N}) = [\beta^y] (J^y) + (y) \frac{\Delta \dot{q}}{\bar{\lambda}_y} \tag{80}$$

En la ecuación (80) la matriz  $[\beta^y]$ , que fue denominada matriz "bootstrap", contiene los elementos siguientes :

$$\beta_{ik}^y = \delta_{ik} - y_i \Lambda_k \tag{81}$$

La expresión análoga a la ecuación (80) para el cálculo de la transferencia del líquido a la interfase es :

$$(\dot{N}) = [\beta^x] (J^x) + (x) \frac{\Delta \dot{q}}{\bar{\lambda}_x} \tag{82}$$



$$\beta_{ik}^x = \delta_{ik} - x_i \frac{v_k - v_n}{\sum v_j x_j} \quad (88)$$

#### 4.3.4. Transferencia de materia a través de una interfase

Al describir la transferencia a través de una interfase según la Figura 13 los caudales de materia tienen que ser continuos, no puede haber acumulación de material en la interfase. Expresando los caudales de materia, en función de la diferencia de concentración como fuerza motriz de la transferencia de materia, se obtiene :

$$\begin{aligned} (\dot{N}) &= c_i^L [k_L^*] (x_L - x^I) + \dot{N}_i(x_L) = c_i^L [\beta_L] [k_L^*] (x_L - x^I) \\ (\dot{N}) &= c_i^V [k_V^*] (y^I - y_V) + \dot{N}_i(y_V) = c_i^V [\beta_V] [k_V^*] (y^I - y_V) \end{aligned} \quad (89)$$

Las concentraciones en la interfase  $y_i^I$  y  $x_i^I$  están relacionadas por el equilibrio de fase según :

$$y_i^I = K_i x_i^I \quad (90)$$

#### 4.3.5. Coeficientes de transferencia de materia atravesando la interfase

La adición de las resistencias de transferencia en ambos lados de la interfase resulta en un coeficiente de transferencia de materia, con el cual se puede calcular directamente el caudal de materia  $\dot{N}_i$  sin conocer las concentraciones en ambos lados de la interfase. Este procedimiento se usa especialmente para mezclas binarias (Taylor,1993). Lo abajo expuesto representa una ampliación de esta formulación de binario a multicomponente.

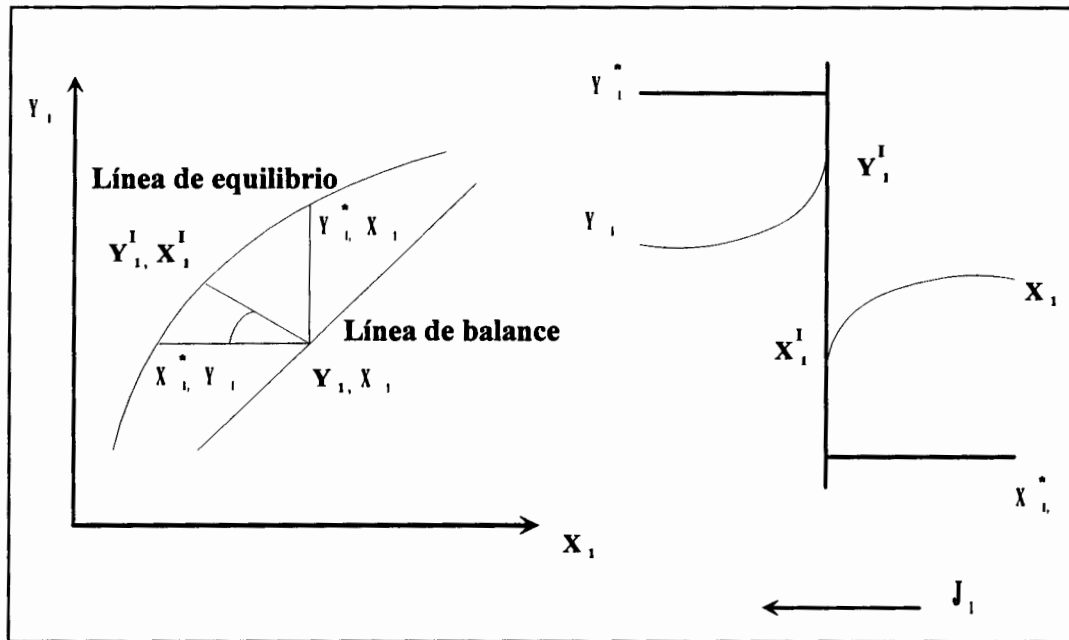


Figura 14 : Diagrama de equilibrio y perfil de concentración en la interfase.

Se considera un sistema de contacto vapor líquido con n componentes en cada fase, que se mantiene a una temperatura constante. Invertiendo la ecuación (89) se obtiene para cada fase :

$$\begin{aligned}
 (x_L - x^I) &= \frac{1}{c_L^*} [k_L^*]^{-1} [\beta_L]^{-1} (N) \\
 (y^I - y_V) &= \frac{1}{c_V^*} [k_V^*]^{-1} [\beta_V]^{-1} (N)
 \end{aligned}
 \tag{91}$$

Linearizando la relación para el equilibrio vapor-líquido sobre el rango de composición del interior turbulento a la interfase (véase Figura 14) se puede escribir para el equilibrio vapor-líquido en la interfase en condición de presión constante :

$$(y^I) = [M](x^I) + (b)
 \tag{92}$$

donde [M] es la matriz de las derivadas de la línea de equilibrio, que es diagonal para mezclas termodinámicamente ideales, con los elementos :

$$M_{ij} = \frac{\partial y_i^*}{\partial x_j} \quad i, j = 1, 2, \dots, n-1
 \tag{93}$$

Un requisito para combinar la resistencia de cada fase con la diferencia de la fuerza motriz sobre las dos fases es el de la saturación de al menos una de ellas, lo que es

necesario para eliminar la fuerza motriz parcial de esa fase. Suponiendo entonces que la fase de líquido está saturada se puede calcular la composición del vapor que está en equilibrio con el líquido, según :

$$(y^*) = [M](x_b) + (b) \quad (94)$$

Para sistemas binarios todas las matrices contienen solo un elemento y se puede derivar directamente la fórmula conocida de la adición de las resistencias :

$$\frac{1}{c_i^v k_{ov}^* \beta^v} = \frac{1}{c_i^v k_v^* \beta^v} + \frac{M}{c_i^L k_L^* \beta^L} \quad (95)$$

donde  $k_{ov}^*$  es el coeficiente de transferencia de materia total definido por :

$$\dot{N}_1 = c_i^v \beta^v k_{ov}^* (y_1 - y_1^*) \quad (96)$$

La generalización de ecuación (96) para mezclas multicomponentes es en anotación matricial :

$$(\dot{N}) = c_i^v [\beta^v] [k_{ov}^*] (y - y^*) \quad (97)$$

La matriz de los coeficientes de transferencia de materia  $[k_{ov}^*]$  se define con la generalización de la ecuación (95) por :

$$\frac{1}{c_i^v [k_{ov}^*]^{-1} [\beta^v]^{-1}} = \frac{1}{c_i^v [k_v^*]^{-1} [\beta^v]^{-1}} + \frac{1}{c_i^L [M] [k_L^*]^{-1} [\beta^L]^{-1}} \quad (98)$$

La generalización en la forma de ecuación (97) es práctica en el desarrollo de expresiones para el cálculo de eficiencias multicomponentes de un plato en la destilación o para la definición de los números de transferencia (NTU) para aparatos de separación continuos. Solo en éstos o en casos similares, el concepto de la adición de resistencias tiene sentido ; para mezclas multicomponentes la adición de resistencias representa, por los efectos de cruce, una complicación adicional no necesaria.

#### 4.4. Modelos hidrodinámicos para la transferencia de masa y calor

Después de haber aclarado como funciona en general el transporte de materia a través de una interfase por motivo de un gradiente de concentración, hay que escoger una imagen

simplificada que describa las condiciones hidrodinámicas en la región de la interfase. Es necesario simplificar, porque en la mayoría de las situaciones a las que se enfrenta el ingeniero químico, el flujo del fluido es tan complicado, que las ecuaciones que gobiernan el proceso no pueden ser resueltas sin simplificaciones. Esto ocurre, aunque las ecuaciones gobernantes del intercambio de masa, calor e impulso (Navier-Stokes) son bien conocidas.

Un ejemplo que demuestra la posible solución del modelo hidrodinámico es la solución del sistema de ecuaciones para el caso específico de una burbuja de gas ascendiendo en el seno de un líquido. Según las condiciones de contorno (tiempo de contacto) se pueden derivar diferentes soluciones, de las cuales la elaborada por Voigtländer es la más reciente y la que se puede aplicar para un rango amplio de tiempo de contacto (Voigtländer, 1995). No obstante, por lo general la geometría del contacto gas / líquido no es lo suficientemente simple como para reducir las condiciones de contorno, para que permitan una solución del sistema de ecuaciones gobernante.

#### **4.4.1. Teoría de la lamina**

El modelo de la película o lamina es el modelo más simple y antiguo para la descripción de interfases entre dos fases diferentes. Este modelo es probablemente el más apto para entender la transferencia de materia y de calor en un sistema multicomponente.

Según el modelo de lámina, se supone que bajo condiciones de flujo turbulento, toda la resistencia del transporte de materia se encuentra en una lámina directamente junta a la interfase y que en esta lámina todo el transporte solo ocurre por difusión molecular. Adicionalmente se supone que, en el interior de la corriente, todas las diferencias de concentración desaparecen por la circulación turbulenta (véase Figura 15).



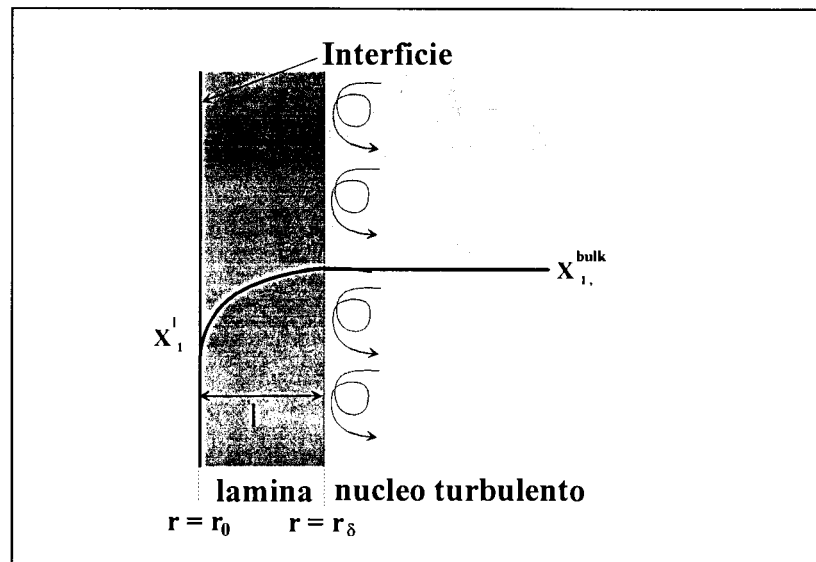


Figura 15 : Modelo de la película

Así, con el flujo altamente turbulento en el interior uniforme de la corriente, toda la resistencia de transporte se concentra en la película de corriente laminar directamente encima de la superficie. En esta lámina, todo el movimiento por difusión molecular o convección *paralelo* a la interfase es completamente despreciable, ya que los gradientes de temperatura y concentración ortogonal a la superficie son mucho más grandes que los mismos en paralelo. La película con corriente laminar no existe en realidad, pero representa un buen modelo; si existiera, su espesor sería de 0.1 - 1 mm para la fase gaseosa y de 0.01 - 0.1 mm para la fase líquida. Los valores dados son los valores que resultan del cálculo del espesor de la película según su modelo. El hecho de que todo el proceso de transporte se rige por la difusión en la lámina, es la razón de la amplia discusión de los fenómenos de difusión en el capítulo anterior.

#### Transferencia de masa para mezclas binarias en una lámina

Considerando una lámina plana entre las dos coordenadas  $r = r_0$  y  $r = r_\delta$ , la transferencia de masa entre los dos extremos de la capa límite solo se lleva a cabo por difusión molecular. La ecuación de continuidad de los moles de un componente se puede escribir en la forma siguiente :

$$\frac{d\dot{N}_1}{dr} = 0; \quad \frac{d\dot{N}_2}{dr} = 0; \quad \frac{d\dot{N}_t}{dr} = 0 \quad (99)$$

Así la ecuación generalizada de difusión de Maxwell-Stefan (ecuación (50)) se puede reducir a :

$$\frac{dx_1}{dr} = \frac{x_1\dot{N}_2 - x_2\dot{N}_1}{c_t D} \quad (100)$$

donde  $D = D' \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right)$  representa el coeficiente de difusión de Fick. Se supone para el desarrollo del transporte en la lámina que el coeficiente de difusión  $D$  es constante a lo largo del camino difusivo entre los extremos de la capa límite. Esto es una buena aproximación para gases ideales a presión y temperatura constante y además sirve como aproximación razonable para cambios de concentración pequeñas en mezclas no ideales de líquidos. Sustituyendo  $x_2 = 1 - x_1$  en ecuación (100) lleva a :

$$\frac{dx_1}{dr} = \frac{x_1(\dot{N}_2 + \dot{N}_1)}{c_t D} - \frac{\dot{N}_1}{c_t D} \quad (101)$$

Introduciendo las siguientes definiciones en las cuales  $\eta$  representa una distancia adimensional,  $\zeta$  y  $\Phi$  unos factores adimensionales de relación de transferencia y  $l$  el espesor de la lámina de difusión, se puede escribir la ecuación (101) de manera más conveniente.

$$\eta \equiv \frac{r - r_0}{r_s - r_0} = \frac{r - r_0}{l} \quad (102)$$

$$\zeta \equiv -\frac{\dot{N}_1}{c_t D / l} \quad (103)$$

$$\Phi \equiv \frac{\dot{N}_1 + \dot{N}_2}{c_t D / l} = \frac{\dot{N}_t}{c_t D / l} \quad (104)$$

Ecuación (101) con las nuevas definiciones :

$$\frac{dx_1}{d\eta} = \Phi x_1 + \zeta \quad (105)$$

Esta ecuación tiene que ser resuelta con las condiciones de contorno del modelo de la lámina, que son los siguientes :

$$\begin{aligned} r = r_0 \rightarrow \eta = 0 & \quad x_1 = x_{10} & \text{(condiciones en el interior turbulento)} \\ r = r_\delta \rightarrow \eta = 1 & \quad x_1 = x_{1\delta} & \text{(condiciones en la interficie)} \end{aligned} \quad (106)$$

Con las definiciones hechas en las ecuaciones (102), (103) y (104) se resuelve la ecuación diferencial lineal (ecuación (105)) directamente, obteniendo así el perfil de concentración en la capa límite.

$$\frac{x_1 - x_{10}}{x_{1\delta} - x_{10}} = \frac{e^{\Phi\eta} - 1}{e^\Phi - 1} \quad (107)$$

El caudal difusivo  $\dot{J}$  está dado en cada punto de la capa límite por el producto de concentración, coeficiente de difusión y del gradiente de la concentración en ese punto. En los dos extremos de la capa límite se pueden calcular los flujos de difusión  $\dot{J}_{10}$  y  $\dot{J}_{1\delta}$  según :

$$\begin{aligned} \dot{J}_{10} &= -\frac{c_l D}{l} \frac{dx_1}{d\eta} \Big|_{\eta=0} = \frac{c_l D}{l} \frac{\Phi}{e^\Phi - 1} (x_{10} - x_{1\delta}) \\ \dot{J}_{1\delta} &= -\frac{c_l D}{l} \frac{dx_1}{d\eta} \Big|_{\eta=1} = \frac{c_l D}{l} \frac{\Phi e^\Phi}{e^\Phi - 1} (x_{10} - x_{1\delta}) \end{aligned} \quad (108)$$

Comparando estas ecuaciones con la definición base del coeficiente de difusión según ecuación (62) se ve :

$$k_o = k_\delta = k_l = \frac{D}{l} \quad (109)$$

con los factores de corrección dados por :

$$\Xi_b = \Xi_o \equiv \frac{\Phi}{e^\Phi - 1}; \quad \Xi_1 = \Xi_\delta \equiv \frac{\Phi e^\Phi}{e^\Phi - 1}; \quad (110)$$

Cuando se transporta materia hacia dentro de una fase determinada ( $\Phi < 0$ ), entonces el factor de corrección  $\Xi$  es más grande que uno y por lo tanto el coeficiente de transferencia de materia en condiciones de flujo finito  $k^*$  es más grande que el mismo coeficiente  $k$  en condiciones de flujo infinitamente pequeño. Por otra parte, cuando hay

transferencia a fuera de la fase considerada ( $\Phi > 0$ ), el factor de corrección  $\Xi$  es más pequeño que uno y por tanto vale  $k < k^*$ .

La solución del problema "bootstrap" (véase capítulo 4.3.3) lleva a la ecuación para el cálculo del flujo molar  $\dot{N}_1$  :

$$\begin{aligned}\dot{N}_1 &= \beta_0 \dot{J}_{10} = c_i \beta_0 k \frac{\Phi}{e^\Phi - 1} (x_{10} - x_{1s}) \\ &= \beta_0 \dot{J}_{10} = c_i \beta_s k \frac{\Phi e^\Phi}{e^\Phi - 1} (x_{10} - x_{1s})\end{aligned}\quad (111)$$

Con lo arriba expuesto se pueden identificar fácilmente diferentes casos especiales.

1. *(Contra-) Difusión equimolar*

Este tipo de difusión aparece por ejemplo en una columna de destilación cuando la entalpía de vaporización es la misma para todos los componentes. En este caso, para cada mol de un componente condensado se evapora un mol del otro componente suponiendo un proceso adiabático. Hay otra apariencia de este tipo de difusión en caso de una reacción química heterogénea, que no involucra ningún cambio en la cantidad neta de moles. Para estos casos se puede formular :

$$\begin{aligned}\dot{N}_t &= 0; \quad \Phi = 0; \quad \Xi_0 = \Xi_s = 1; \quad \beta_0 = 1; \quad \beta_s = 1; \\ \dot{N}_1 &= c_i k (x_{10} - x_{1s}); \quad \dot{N}_2 = -\dot{N}_1 = c_i k (x_{20} - x_{2s})\end{aligned}\quad (112)$$

2. *Difusión tipo 'Stefan'*

Este tipo de difusión aparece en presencia de un gas inerte. En una columna de destilación, ésto ocurre durante el proceso de arranque cuando los gases inertes oxígeno y nitrógeno todavía no han sido expulsado de la columna por el vapor de los componentes destilados. Otro caso de este tipo de difusión es el de una reacción química en presencia de un disolvente.

$$\begin{aligned}\dot{N}_2 &= 0; \quad \beta_0 = 1 + x_{10} / x_{20}; \quad \beta_s = 1 + x_{1s} / x_{2s}; \\ \Phi &= \ln(x_{2s} / x_{20}) = \ln \frac{1 - x_{1s}}{1 - x_{10}} = \frac{\dot{N}_t}{c_i k} = \frac{\dot{N}_1}{c_i k} \Rightarrow \dot{N}_1 = c_i k \ln \frac{1 - x_{1s}}{1 - x_{10}}\end{aligned}\quad (113)$$

Para el modelo de simulación desarrollado en el presente trabajo se han descartado ambas simplificaciones. Por una parte no se contempla el proceso de arranque de la

columna, porque durante todos los experimentos realizados la columna había alcanzado el régimen estacionario, dejándola operar a reflujo total durante un período de una hora, tiempo que se demostró ser suficiente para alcanzar dicho régimen. Con esto se puede descartar cualquier influencia por un gas inerte, ya que estos gases están completamente expulsados de la columna, que está abierta a la atmósfera a través de un sello de agua. Por otra parte no era posible adoptar la simplificación indicada, porque las mezclas usadas en los distintos experimentos tienen unas entalpías de vaporización diferentes.

#### Transferencia de masa para mezclas multicomponentes en una lámina

Después de haber expuesto cómo calcular la transferencia de masa en mezclas binarias parece oportuno ampliar la formulación para mezclas multicomponentes. Se puede obtener una solución analítica exacta para la transferencia en una lámina de un gas ideal, para el cual, los coeficientes de difusión de Maxwell-Stefan  $D'_{ik}$  son independientes de la composición e idénticos a los coeficientes  $D_{ik}$  de los pares binarios  $i-k$ . Esta suposición solo se hace a lo largo de la variable de integración, o sea a lo ancho de la capa límite. En esta zona el cambio de concentración es despreciable en comparación al cambio de concentración en la interfase por el equilibrio vapor-líquido.

El punto de partida para desarrollar las ecuaciones de transporte para el caso general multicomponente, son las ecuaciones de difusión Maxwell-Stefan (ecuación (50)), aquí expresado para la fase de vapor:

$$\frac{dy_i}{dr} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^M \frac{y_j \dot{N}_i - y_i \dot{N}_j}{c_i D'_{ij}} \quad i = 1, 2, \dots, M \quad (114)$$

Para resolver el juego de ecuaciones diferenciales de la ecuación (114) es conveniente introducir las siguientes variables adimensionales:

- Un vector ( $\varphi$ ) de la dimensión (M-1) con los elementos:

$$\varphi_i \equiv -\frac{\dot{N}_i l}{c_i D'_{in}}, \quad i = 1, 2, \dots, M-1 \quad (115)$$

- Una matriz cuadrada de dimensión (M-1) x (M-1) de factores de relación de transferencia de materia con los elementos:

$$\begin{aligned}\Phi_{ii} &\equiv -\frac{\dot{N}_i l}{c_i D'_{im}} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^M \frac{\dot{N}_j l}{c_i D'_{ij}} & i = 1, 2, \dots, M-1 \\ \Phi_{ij} &\equiv -\dot{N}_i \left( \frac{l}{c_i D'_{ij}} - \frac{l}{c_i D'_{im}} \right) & i = 1, 2, \dots, M-1, (i \neq j)\end{aligned}\quad (116)$$

- Una distancia adimensional  $\eta$  según:

$$\eta = \frac{r - r_0}{l} \quad (117)$$

Con estas definiciones la ecuación de difusión de Maxwell-Stefan (ecuación (114)) puede ser escrita en forma matricial con la dimensión (n-1):

$$\frac{d(y)}{d\eta} = [\Phi](y) + (\varphi) \quad (118)$$

Las condiciones de contorno para resolver ecuación (118) son:

$$\begin{aligned}r = r_0 &\rightarrow \eta = 0: & y_i = y_{i0} \\ r = r_\delta &\rightarrow \eta = 1: & y_i = y_{i\delta}\end{aligned}\quad (119)$$

Con estas condiciones de contorno se encuentra la solución de la ecuación (118), que es análoga en forma matricial a la ecuación (107) del caso binario. Con esta solución se obtiene para el perfil de concentración:

$$\frac{(y - y_0)}{(y_\delta - y_0)} = [\exp[\Phi]\eta - [U]][\exp[\Phi] - [U]]^{-1} \quad (120)$$

Ahora se puede calcular el vector de los flujos difusivos ( $J_0$ ) en el punto  $r = r_0$  con:

$$(j_0) = -\frac{c_i [D_0]}{l} \frac{d(y)}{d\eta} \Big|_{\eta=0} = -\frac{c_i [D_0]}{l} [\Phi][\exp[\Phi] - [U]]^{-1} (y_\delta - y_0) \quad (121)$$

Los elementos de la matriz  $[D_0]$  se encuentran en ecuación (55). La matriz de los coeficientes de difusión en condición de flujo infinitamente pequeño  $[k_0]$  y la matriz de factores de corrección  $[\Xi_0]$  se definen contemplando ecuación (121):

$$\begin{aligned} [k_0] &\equiv \frac{[D_0]}{l} \\ [\Xi_0] &\equiv [\Phi][\exp[\Phi] - [U]]^{-1} \end{aligned} \quad (122)$$

Con la solución dada por ecuación (120) también se puede calcular el flujo difusivo en función de los parámetros en el punto  $r = r_\delta$ :

$$(j_\delta) = -\frac{c_i [D_\delta]}{l} \frac{d(y)}{d\eta} \Big|_{\eta=1} = -\frac{c_i [D_\delta]}{l} [\Phi] \exp[\Phi] [\exp[\Phi] - [U]]^{-1} (y_\delta - y_0) \quad (123)$$

Esto da los coeficientes de transferencia en condiciones de flujo cero  $[k_\delta]$  y la matriz de los factores de corrección  $[\Xi_\delta]$ :

$$\begin{aligned} [k_\delta] &\equiv \frac{[D_\delta]}{l} \\ [\Xi_\delta] &\equiv [\Phi] \exp[\Phi] [\exp[\Phi] - [U]]^{-1} = [\Xi_0] \exp[\Phi] \end{aligned} \quad (124)$$

Finalmente se puede calcular los flujos molares de transferencia, usando otra vez la solución del problema "bootstrap" (véase 4.3.3), que permite relacionar los flujos difusivos con los flujos molares relativos a la interfase. Estos flujos molares pueden ser evaluados por dos expresiones equivalentes:

$$(\dot{N}) = c_i [\beta_0] [k_0] [\Xi_0] (y_0 - y_\delta) = c_i [\beta_\delta] [k_\delta] [\Xi_\delta] (y_0 - y_\delta) \quad (125)$$

Con lo arriba expuesto es posible calcular los flujos molares a través de la interfase  $\dot{N}_i$  para los n-1 componentes de una mezcla de n componentes. El último flujo molar  $\dot{N}_n$  se puede calcular conociendo el flujo total  $\dot{N}_t$  según la ecuación (83). El flujo total se puede calcular con el balance de energía a través de la interfase representado por la ecuación (77) (véase el capítulo: 4.3.3 El problema del "Bootstrap"). También los elementos para la matriz "Bootstrap" se encuentran disponibles por ecuación (81) en el capítulo mencionado.

Otro elemento necesario para el cálculo de la ecuación (125), es la matriz de los coeficientes de transferencia  $[k_0]$  o  $[k_\delta]$ . Como generalmente el espesor de la capa límite es un valor desconocido, no se puede calcular los coeficientes de transferencia directamente con la ecuación (122) conociendo los coeficientes de difusión y hacen falta correlaciones o bien un cálculo para una geometría específica; la explicación de ello se encuentra en capítulo 5.5.

Contemplando la computación de la ecuación (125) hay que añadir que se trata de una ecuación implícita, ya que la matriz de factores de corrección  $[\mathcal{E}_\delta]$  o  $[\mathcal{E}_0]$  contiene a través de los factores  $\Phi$  los propios caudales molares  $\dot{N}$ . La convergencia de la iteración necesaria para encontrar la solución de la ecuación depende mucho de los valores iniciales de la primer estimación. En el caso presente, la estrategia de resolución era la de efectuar primero un cálculo con el modelo de equilibrio (véase capítulo 5.2) calculando todas las variables que necesita el modelo de transferencia de materia (véase capítulo 5.3) sin la incorporación de los flujos molares calculados en el balance de materia del plato, o sea, haciendo el balance de materia tal y como es normal para el modelo del plato de equilibrio. Después de ese cálculo se guardan los valores usándolos como valores de arranque para el consiguiente cálculo con el modelo de transferencia de materia. Este procedimiento se explica con más detalle en el capítulo 7.3.1.

#### 4.4.2. Otros modelos de interfase

Para tratar la interfase vapor líquido se han desarrollado otras teorías a parte de la teoría de la lámina para reemplazarla o mejorarla (e.g. Treyball, 1988), las cuales se explican brevemente a continuación.

##### Teoría de la renovación de superficie

La teoría de renovación de superficie supone que haya elementos finitos de fluido que llegan a la interfase desde dentro del fluido turbulento y residan en la interfase para un determinado tiempo de exposición  $t_e$ . Durante el tiempo de exposición en la interfase aparece el intercambio de materia con la otra fase mediante difusión no estacionaria.



Durante este tiempo el elemento de fluido queda pegado a la interfase y se puede mover en flujo de pistón a lo largo de ella. Esquemáticamente se demuestra esto en la Figura 16. El modelo de la renovación de superficie es general y tiene según la distribución de tiempo de contacto diferentes denominaciones.

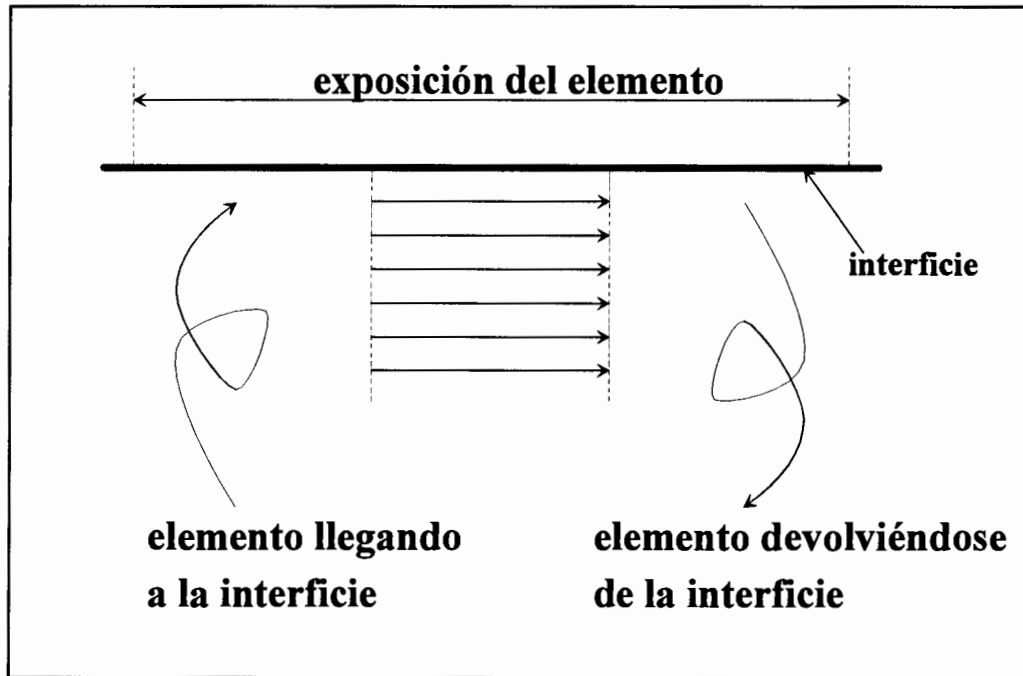


Figura 16: Modelo general de renovación de superficie

#### Teoría de penetración

El modelo clásico de penetración de Higbie (Higbie, 1935) considera una renovación de superficie tal como se ha expuesto arriba. Es el primer tipo de modelo de renovación de superficie y supone que todos los elementos del fluido tienen el mismo tiempo de exposición. Cuando se define una distribución de edad de superficie  $\psi(t)$  que representa la fracción de los elementos, que tienen una edad entre  $t$  y  $t + dt$ , entonces la distribución sería una recta  $\psi(t) = 1/t_e$  (véase Figura 17).

Otro modelo de renovación de superficie es el de Danckwerts (Danckwerts, 1955). Este modelo supone que la posibilidad para un elemento de superficie de ser renovado con líquido fresco del interior es independiente de su tiempo de exposición. La función de

distribución de edad en la superficie se supone que es  $\psi(t) = s e^{-st}$ . En esta ecuación,  $s$  es la fracción de área de superficie reemplazado por líquido fresco en una unidad de tiempo.

Para ambos modelos, que suponen una renovación de la superficie de contacto, el coeficiente de transferencia de materia es proporcional a la raíz cuadrada del coeficiente de difusión. Se puede calcular el coeficiente de difusión integrando la función  $k(t)$  encima del rango completo de tiempo de cero a infinito según:

$$k = \int_0^{\infty} k(t) \psi(t) dt \quad (126)$$

En concreto sale según la distribución de tiempo de contacto de Higbie:

$$k = 2 \left[ \frac{D}{\pi t_e} \right]^{1/2} \quad (127)$$

y según la distribución de tiempo de contacto de Danckwerts:

$$k = 2 \sqrt{D s} \quad (128)$$

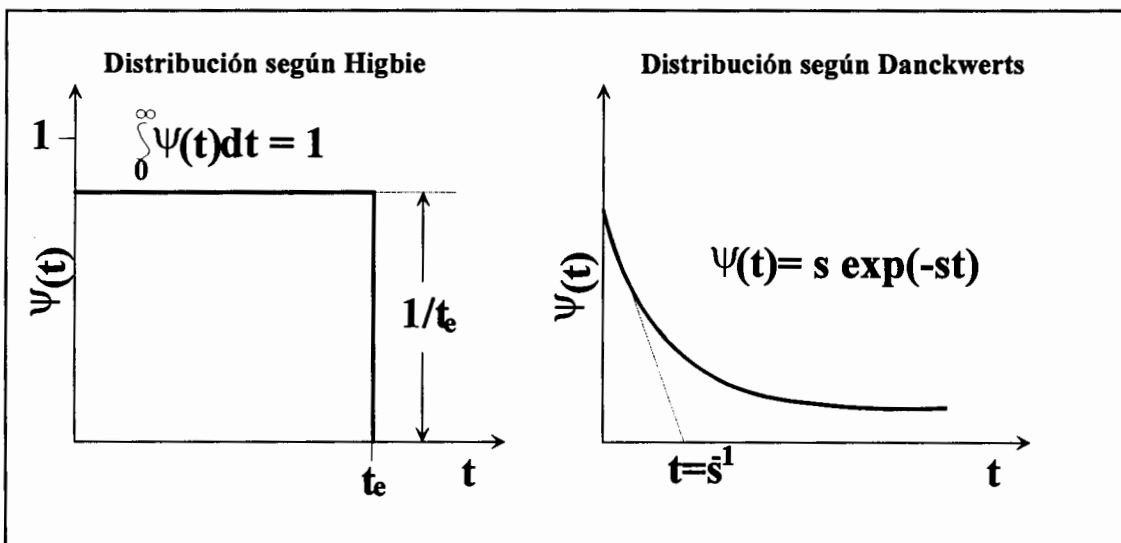


Figura 17: Diferentes distribuciones de edad de superficie.

### Teoría de penetración y lámina

La unificación de la teoría de la lámina con la teoría de la penetración fue expuesta por Toor y Marchello (Toor, 1958). En caso de esta teoría unificada se supone que la transferencia de masa ocurre de forma análoga a la teoría de penetración con la suposición adicional que esta transferencia solo se efectúa en una lámina discreta.

Para explicar la razón de por qué combinar la teoría de la lámina y la de la penetración hay que considerar una situación como la dibujada en la Figura 18. Soplando con un fluido contra una placa aparece una capa límite que se desarrolla a partir del comienzo de la placa. Esta capa límite no cambia de grosor a partir de un determinado camino de entrada de longitud  $L$ . A lo largo de la primera zona no estacionaria tiene que existir una entrada de fluido a dentro de la capa límite para que se cumpla el balance de materia. Esta entrada de fluido es equivalente a la penetración de elementos de fluido en la teoría de la penetración, lo que significa que se puede describir esta zona con la teoría de la penetración. En la segunda zona ya no se acumula materia en la capa límite y la transferencia se rige según la teoría de la lámina.

A parte de los dos extremos de penetración y de lámina hay una zona intermedia en la cual el transporte de materia hacia a la interfase (aquí la placa) se efectúa por una mezcla de los dos fenómenos. Lo que se ha expuesto aquí para la geometría plana (véase Figura 18) aparece de manera similar por ejemplo en la entrada de fluido en un tubo.

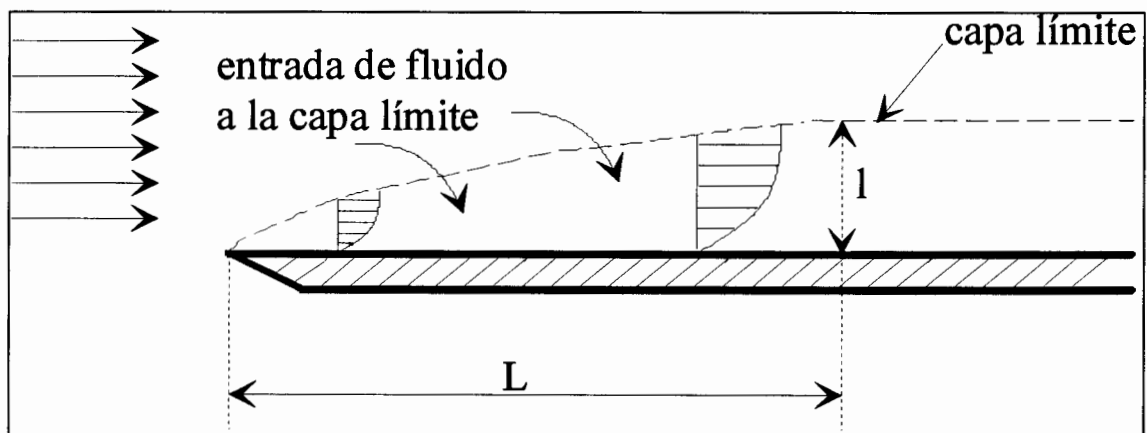


Figura 18: Lámina y penetración como un efecto unido

El desarrollo hecho por Toor y Marchello (Toor, 1948) lleva a dos expresiones distintas para el cálculo del flujo molar puntual  $\dot{N}'$ , que se distinguen por el tiempo del proceso transcurrido:

$$\dot{N}' = \Delta c \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 l^2}{Dt}\right) \right] \quad \text{corto} \quad (129)$$

$$\dot{N}' = \Delta c \frac{D}{l} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\left(\frac{n \pi}{l}\right)^2 Dt\right) \right] \quad \text{largo} \quad (130)$$

La diferencia de las dos ecuaciones ((129) y (130)) está principalmente en que la primera converge rápidamente para tiempos cortos, y la segunda para tiempos largos. Las ecuaciones demuestran que la solución para un tiempo de desarrollo de lámina corto es la de la teoría de penetración ya que resulta en este caso:

$$\dot{N}' = \Delta c \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \Rightarrow \dot{N}' \propto \sqrt{D} \quad (131)$$

La proporcionalidad de  $\dot{N}'$  a la raíz cuadrada del coeficiente de difusión  $D$  es la misma proporcionalidad que la encontrada en la ecuación (127). Para tiempos largos la teoría de penetración y lámina se acerca a la teoría de la lámina, ya que vale:

$$\dot{N}' = \Delta c \frac{D}{l} \Rightarrow \dot{N}' \propto D \quad (132)$$

La proporcionalidad de  $\dot{N}'$  al coeficiente de difusión  $D$  es la misma que la proporcionalidad demostrada en la ecuación (122) para la teoría de la lámina. "Tiempo corto" se refiere a la dimensión del producto  $(t D) / (l)^2$ , que debe ser pequeño para poder hablar de un tiempo corto. Exactamente se puede decir que la teoría de penetración vale para  $t \ll (l)^2/D$  y la teoría de la lámina para  $t \gg (l)^2/D$ .

En general los caudales molares puntuales  $\dot{N}'$  son de menor interés que los caudales promedios  $\bar{\dot{N}}$ . Para la transferencia a través de una interfase, que consiste en una multitud de edades de superficie, la transferencia total en términos de la distribución de edad de superficie es:

$$\dot{N} = \int_0^{\infty} \dot{N}' \psi(t) dt \quad (133)$$

Cuando la vida de todos los elementos es la misma se puede aplicar la distribución de edad de Higbie (véase Figura 17) y la solución del integral en ecuación (133) es para tiempo corto:

$$\dot{N} = 2 \Delta c \sqrt{\frac{D}{\pi t_e}} \left[ 1 + 2\sqrt{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} ierfc \frac{nl}{\sqrt{Dt_e}} \right] \quad (134)$$

y para tiempo de contacto largo:

$$\dot{N} = \Delta c \frac{D}{l} \left[ 1 + \left( \frac{l}{\pi} \right)^2 \frac{2}{Dt} \left( \frac{\pi^2}{6} - \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left\{ -n^2 \pi^2 \frac{Dt_e}{l^2} \right\} \right) \right] \quad (135)$$

La función *ierfc* es el integral de la función complementaria de error definida por:

$$ierfc(x) = 1 - ierf = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-u^2} du \quad (136)$$

Como esta función es complicada de calcular, se encuentra tablada. Para fines de cálculo con ordenador, se puede usar la siguiente aproximación con una progresión:

$$ierfc(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( x - \frac{x^3}{3 \cdot 1!} + \frac{x^5}{5 \cdot 2!} - \frac{x^7}{7 \cdot 3!} + \frac{x^9}{9 \cdot 4!} - \dots \right) \quad (137)$$

La distribución de tiempo de contacto de Danckwerts supone que los elementos en la superficie se reemplazan al azar según la función (véase Figura 17):

$$\psi(t) = s e^{-st} \quad (138)$$

Resolviendo con esta función la ecuación (133) para obtener los caudales promedios resulta para una vida corta del elemento de fluido (reemplazo rápido):

$$\dot{N} = \Delta c \sqrt{Ds} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left( -2nl \sqrt{\frac{s}{D}} \right) \right] \quad (4.139)$$

y para una vida larga (reemplazo lento)

$$\dot{N} = \Delta c \frac{D}{L} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{1 + D \left( \frac{n\pi}{sl} \right)^2} \right] \quad (140)$$

Contemplando las ecuaciones (134), (134), (135), (4.139) y (140) para el cálculo de los caudales promedios  $\dot{N}$ , se puede notar que estas ecuaciones también se distinguen según la variable del tiempo (que es aquí el tiempo de contacto  $t_e$ ). Así la ecuación (134) se reduce con la distribución de Higbie para tiempos de contacto cortos ( $t_e D / l^2$ ) a la teoría de penetración ya que vale:

$$\dot{N} = 2 \Delta c \sqrt{\frac{D}{\pi t_e}} \Rightarrow k = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi t_e}} \quad (141)$$

La segunda forma de la ecuación (141) equivale exactamente a lo deducido anteriormente para el contacto con las condiciones de Higbie (ecuación (127)). Para un tiempo de contacto largo ecuación (135) se reduce a la teoría de la lamina y el caudal promedio resulta ser el mismo que el caudal puntual. En el primer caso del tiempo de contacto corto todos los elementos de la superficie son demasiado jóvenes como para pasar por la capa con espesor  $l$  y en el segundo caso la mayoría de los elementos de la superficie son suficientemente viejos para poder haber penetrado completamente la capa límite.

Las ecuaciones (4.139) y (140) en cambio contienen en lugar del tiempo de contacto la variable  $s$ , que representa la fracción de superficie reemplazada con líquido fresco por unidad de tiempo. Cuando la superficie se reemplaza a una velocidad alta ( $s l^2 / D \gg 1$ ), entonces la mayoría de la superficie es demasiado joven para haber sido penetrado y la ecuación (4.139) se reduce a la ecuación de Danckwerts:

$$\dot{N} = \Delta c \sqrt{Ds} \Rightarrow k = \sqrt{Ds} \quad (142)$$

La segunda forma de la ecuación (142) equivale a lo deducido arriba en la ecuación (128). Cuando el cociente ( $s l^2 / D$ ) es pequeño, la mayoría de la superficie ha sido penetrada y la ecuación (140) se reduce a la formulación de la ecuación (132); la superficie tiene el carácter de una lámina.

#### 4.4.3. Transferencia de calor en la interfase

Para resolver los balances de energía es necesario conocer la energía transferida por convección. Esta se determina conociendo el coeficiente de transferencia de calor tal como el gradiente de temperatura. Este gradiente de temperatura es la diferencia entre la temperatura del líquido y de la interfase tal como la diferencia de temperatura entre interfase y vapor.

Los coeficientes de transferencia de calor se determinan con la analogía de Chilton Colburn entre transferencia de materia y de calor. Según esta analogía los coeficientes se determinan de la siguiente manera:

$$\alpha^V = k^V c_p^V Le^{2/3} \quad (143)$$

$$\alpha^L = k^L c_p^L Le^{2/3} \quad (144)$$

siendo  $Le$  el valor adimensional Lewis definido por:

$$Le^V = \frac{\lambda^V}{D^V c_p^V \rho^V} = \left( \frac{Sc}{Pr} \right)^V \quad (145)$$

$$Le^L = \frac{\lambda^L}{D^L c_p^L \rho^L} = \left( \frac{Sc}{Pr} \right)^L \quad (146)$$

Calculando así los coeficientes de transferencia de calor hay que usar la media aritmética sobre todos los coeficientes de transferencia de materia binarios y sobre todos los coeficientes de difusión binarios

## 4.5. Símbolos

<i>Letra</i>	<i>Descripción</i>	<i>Unidad</i>
$B$	elementos de la matriz invertida de coeficientes de difusión	s/m <sup>2</sup>
$c$	concentración molar	kmol/ m <sup>3</sup>
$D'$	coeficiente de difusión de Maxwell-Stefan	m <sup>2</sup> /s
$D$	coeficiente de difusión de Fick	m <sup>2</sup> /s
$\dot{E}$	potencia transferida por la interfase	W
$G$	energía de Gibbs específica	kJ/kmol
$H$	entalpía específica	kJ/kmol
$\dot{J}$	caudal difusivo por superficie	kmol/s m <sup>2</sup>
$k$	coeficiente de difusión	m/s
$l$	espesor de la lámina	mm
$[M]$	matriz de derivadas de la línea de equilibrio	mol/mol
$M$	peso molar	kg/kmol
$n$	cantidad total de moles	kmol
$N_A$	número Avogadro	-
$\bar{N}$	flujo molar promedio por superficie	kmol/s m <sup>2</sup>
$\dot{N}$	flujo molar por superficie	kmol/s m <sup>2</sup>
$p$	presión	Pa
$R$	constante de gases ideales	kJ/kg K
$s$	renovaciones de superficie por intervalo de tiempo	1/s
$S$	entropía específica	kJ/kmol K
$t_e$	tiempo de exposición / de contacto	s
$T$	temperatura	K
$u$	velocidad de moléculas	m/s
$U$	energía interna	kJ/kmol
$[U]$	matriz unitaria	-
$V$	volumen	m <sup>3</sup>
$w$	velocidad de vapor	m/s



**Símbolos griegos**

<i>Letra</i>	<i>Descripción</i>	<i>Unidad</i>
$\alpha$	coeficiente de transferencia de calor	W/m <sup>2</sup> K
$\beta$	coeficientes de matriz "bootstrap"	-
$\gamma$	actividad de líquido	-
$\Gamma$	factor termodinámico de corrección	-
$\delta$	delta de "Kronecker"	-
$\Delta$	diferencia	-
$\lambda$	calor de evaporación	kJ/kmol
$\Lambda$	calor de evaporación relativo	-
$\mu$	potencial químico	kJ/kmol
$\eta$	distancia adimensional	-
$\nu$	coeficiente de indicación de tipo de transferencia	-
$\varphi$	fugacidad	-
$\Phi$	factor adimensional de transferencia	-
$\psi$	función de distribución de superficie	1/s
$\sigma$	tensión superficial	N/m
$\tau$	volúmenes de difusión (cálculo del coeficiente de difusión)	-
$\zeta$	factor adimensional de transferencia	-
$\Xi$	factor de corrección de flujo	-

**Subíndices**

b	bulk
e	exposición
i	número de componente (de 1 hasta M)
j	número de plato (de 1 hasta N+1 [calderín])
t	total

**Superíndices**

V	vapor
L	líquido
E	equilibrio (se refiere a la parte de vapor en equilibrio)
D	desequilibrio (se refiere a la parte de vapor que no está en equilibrio)
·	indicación para un valor por unidad de tiempo (1/sec)
I	a la interfase
*	condición de operación de flujo alto
-	promedio

### Números adimensionales

$Nu$  Nusselt: 
$$Nu = \frac{2 \alpha R_0}{\lambda}$$

$Pr$  Prandtl: 
$$Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda}$$

$Re$  Reynolds: 
$$Re = \frac{2 u_\infty R_0}{\nu}$$

$Sh$  Sherwood: 
$$Sh = \frac{2 k R_0}{D_{i,j}}$$

$Fo$  Fourier: 
$$Fo = \frac{\tau \nu}{R_0^2}$$

$Le$  Lewis: 
$$Le = \frac{Sc}{Pr} = \frac{\lambda}{D_{c,p} \rho}$$

$Sc$  Schmidt: 
$$Sc = \frac{\mu D}{\rho}$$

### General

( )	vector
[ ]	matriz
( ) <sup>T</sup>	transpuesto
[U]	matriz unitaria
<i>ierfc</i>	función complementaria de error