

Instituto Politécnico Nacional
Escuela Superior de Ingeniería Química
e Industrias Extractivas

Sección de Estudios de Posgrado e Investigación

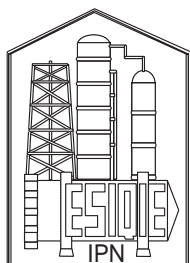
**EXTENSIÓN DEL MODELO DE ETAPA
DE NO-EQUILIBRIO A COLUMNAS
EMPACADAS CON FLUJO NO-IDEAL**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
CON ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:
VÍCTOR MARTÍNEZ ORTIZ

DIRECTOR:
DR. RICARDO MACÍAS SALINAS



MÉXICO D.F.

SEPTIEMBRE DE 2002

Extensión del Modelo de Etapa de No-Equilibrio a Columnas Empacadas con Flujo No-Ideal

Víctor Martínez Ortiz

Septiembre de 2002



Edición de autor.

Documento creado con $\text{\LaTeX 2}_{\epsilon}$ con fuentes de 11pt.

Gráficos creados con Adobe Illustrator y GnUpLOT.

Felix qui potuit rerum cognoscere causas.

No hay fortuna en el mundo,
ni las cosas que en él suceden,
buenas o malas que sean,
vienen acaso,
sino por particular
providencia de los cielos;
y aquí viene
lo que suele decirse,
que cada uno es artífice
de su ventura.

Miguel de Cervantes Saavedra

Agradecimientos

Quiero dedicar estas líneas para agradecer a todas las personas que me ayudaron a hacer esta tesis una realidad en papel y pegamento, a quienes me motivaron siempre para llegar hasta el final.

Agradezco en principio al Dr. Ricardo Macías Salinas, quien fue mi guía e hizo de esta tesis un trabajo digno de un estudio de posgrado. Agradezco a mis padres quienes siempre me han apoyado en todos mis proyectos. Agradezco a mis amigos quienes hicieron que mi estancia en la ESIQIE sea algo memorable. Agradezco al CONACyT por su apoyo económico, sin él me hubiera sido imposible comenzar este trabajo. Pero sobre todo agradezco a la vida el permitirme terminar este proyecto y cerrar este ciclo.

Víctor Martínez Ortiz
México D.F.
Septiembre de 2002

Dedicatoria

Resumen

Se presenta el desarrollo de un modelo de dispersión para simular el efecto del mezclado axial en la transferencia de masa en columnas empacadas. El modelo fue desarrollado dentro del contexto de la formulación de Maxwell–Stefan para sistemas multicomponente y puede ser aplicado en la simulación de columnas empacadas mediante segmentos de no-equilibrio. En él se incorpora el grupo adimensional de Bodenstein como medida del grado de mezclado axial en las fases. El modelo resultante tiene una forma relativamente simple de implementar. En su desarrollo se ha supuesto que los coeficientes de transferencia de masa y las composiciones en la interfaz son constantes dentro del elemento de estudio. El modelo de dispersión fue aplicado en la evaluación del impacto del mezclado axial en el grado de separación en la absorción de SO_2 y NH_3 en agua y en la desorción de O_2 de agua. Con estos casos se comprobó la capacidad del modelo para simular un estado intermedio entre la mezcla completa y el flujo tapón, que son los límites de flujo ideal establecidos para el modelo. En la absorción de SO_2 y NH_3 se observó un efecto moderado del mezclado axial en la separación, al obtenerse acercamientos a flujo tapón entre 0.87 y 0.98. En la desorción de O_2 el efecto es más importante, al observarse acercamientos a flujo tapón entre 0.41 y 0.97. La aproximación a flujo tapón es una medida del efecto del mezclado axial en el grado de separación.

Abstract

A dispersion model has been developed for the representation of the effect of axial mixing on the mass-transfer efficiency in packed columns. The model was built within the framework of the Maxwell-Stefan approach for mass transfer in multicomponent systems and can be applied for the simulation of packed columns using non-equilibrium segments. The dispersion model incorporates the Bodenstein dimensionless group to represent the extent of axial mixing occurring in both phases. The resulting model is relatively easy to implement. During its development it was assumed that the mass-transfer coefficients and the composition at the interphase are constant throughout the segment. The application of the mixing model was aimed to assess the impact of axial mixing on the degree of separation exhibited in SO_2 and NH_3 absorption in water and in the O_2 stripping from water. The ability of the model to describe the non-ideal flow behavior between two idealized cases (perfect mixing and plug flow) was verified. For SO_2 and NH_3 absorption, it was found that axial mixing has only a moderate effect on mass-transfer efficiency, with fractional approaches to plug flow between 0.87 and 0.98. In the O_2 stripping this effect is more important, with fractional approaches to plug flow between 0.41 and 0.97. The fractional approach to flow plug is a measure of the effect of axial mixing on the separation degree.

Índice general

Índice general	XI
Índice de tablas	XV
Índice de figuras	XVII
Nomenclatura	XIX
Introducción	XXV
Objetivos	XXVI
Estructura de la tesis	XXVI
1. Estado del arte y conceptos básicos	1
1.1. Limitaciones de las etapas en equilibrio	1
1.2. Sobre la transferencia de masa en sistemas multicomponente	2
1.3. Sobre los modelos basados en segmentos de no-equilibrio	3
1.4. Sobre la modelación de patrones de flujo en columnas de platos y empacadas	6
1.5. Formulación de Maxwell–Stefan para sistemas multicomponente	6
1.6. Forma matricial de las ecuaciones de Maxwell–Stefan	9
1.7. La conversión J–N	10
1.8. Coeficientes de transferencia de masa	13
1.8.1. Definición para sistemas multicomponente	14
1.8.2. Factores de corrección para sistemas de gases ideales	14
1.8.3. Formulación en términos de coeficientes binarios de transferencia de masa	15
1.8.4. Factores de corrección para sistemas no ideales	16
1.9. Modelos basados en etapas de equilibrio	16
1.10. Solución a modelos basados en etapas de equilibrio	18
1.11. Solución mediante el método Newton híbrido	20
1.12. Solución mediante el método de Broyden	22
1.13. Especificaciones diferentes a las cargas térmicas	22
1.14. Dispersión en estado estacionario	23
1.15. Modelos de la dispersión axial	25
1.15.1. Modelo de Miyauchi–Vermeulen	25
1.15.2. Solución del modelo de Miyauchi–Vermeulen	27
1.15.3. El modelo de Hartland–Mecklenburgh	29

1.15.4. Metodología de solución de Hartland y Mecklenburgh	31
1.15.5. Algoritmo para corregir N_{ox} por dispersión	31
1.16. Correlaciones para el cálculo de Bo	32
2. Descripción del modelo	37
2.1. Modelo basado en segmentos de no-equilibrio	37
2.2. Relaciones de transporte	39
2.3. Solución a modelos basados en segmentos de no-equilibrio	41
2.3.1. Análisis de grados de libertad para sistemas sin reacción química . .	41
2.3.2. Simplificaciones para sistemas sin reacción química	42
2.3.3. Solución para sistemas reactivos	44
2.3.4. Modelación de columnas con platos y empaques	44
2.4. Inclusión del efecto de la dispersión axial	44
2.4.1. Flujo tapón	45
2.4.2. Flujo disperso	48
2.4.3. Inclusión del efecto de la dispersión axial en sistemas no reactivos .	50
3. Modelación de la absorción de gases	51
3.1. Simplificaciones para absorción no reactiva de gases	51
3.1.1. Funciones y variables para el absorbedor de no-equilibrio	52
3.1.2. Estimación de valores iniciales	55
3.1.3. Dimensiones de las submatrices $[A]_j$, $[B]_j$, $[C]_j$ y $(F)_j$	56
3.1.4. Casos especiales	56
3.2. Detalles de la implementación	57
3.2.1. Resolvedor de ecuaciones	57
3.2.2. Cálculo de propiedades	58
4. Casos de estudio y resultados	61
4.1. Destilación de un sistema cuaternario	61
4.2. Validación de los procedimientos de cálculo	64
4.3. Absorción de gases en agua	65
4.3.1. Absorción de SO_2 en agua	67
4.3.2. Absorción de NH_3 en agua	72
4.3.3. Desorción de O_2 de agua	76
4.4. Comparación entre valores experimentales y calculados	82
Conclusiones y recomendaciones	89
A. Cálculo de propiedades y coeficientes	91
A.1. Propiedades de transporte	91
A.1.1. Cálculo de los coeficientes de difusión de Maxwell–Stefan	91
A.1.2. Coeficientes de difusión binaria para gases	93
A.1.3. Coeficientes de difusión de líquidos a dilución infinita	95
A.2. Modelos para el cálculo de propiedades de compuestos puros	95
A.3. Cálculo de las propiedades de las mezclas	97

A.3.1. Corrección de la conductividad térmica por efecto de la presión . . .	97
A.3.2. Conductividad térmica de mezclas gaseosas	98
A.3.3. Viscosidad de mezclas gaseosas a baja presión	98
A.3.4. Corrección de la viscosidad gaseosa por efecto de la presión	99
A.4. Conductividad térmica de mezclas líquidas	100
A.5. Tensión superficial de mezclas	100
A.6. Cálculo de coeficientes de transferencia de masa en columnas empacadas . .	100
A.6.1. Correlación de Onda et al. para empaques aleatorios	100
A.6.2. Correlación de Bravo y Fair para empaques aleatorios	101
A.6.3. Correlación de Bravo, Rocha y Fair para empaques estructurados . .	102
A.7. Cálculo de coeficientes de transferencia de calor en columnas empacadas . .	103
B. Elementos de la matriz $[J]$	105
B.1. Elementos de $[J]$ para etapas de equilibrio	105
B.1.1. Elementos de la submatriz $[A]$	105
B.1.2. Elementos de la submatriz $[B]$	106
B.1.3. Elementos de la submatriz $[C]$	107
B.2. Elementos de $[J]$ para segmentos de no-equilibrio sin reacción química . . .	108
B.2.1. Elementos de la submatriz $[A]$	108
B.2.2. Elementos de la submatriz $[B]$	109
B.2.3. Elementos de la submatriz $[C]$	113
C. Operaciones con matrices	115
C.1. Definiciones y operaciones básicas	115
C.1.1. Operaciones básicas	115
C.1.2. Diferenciación e integración de matrices	116
C.1.3. Matrices transpuestas e inversas	117
C.1.4. Valores y vectores característicos	118
C.2. Funciones matriciales	118
C.3. Solución de ecuaciones diferenciales con elementos matriciales	120
C.4. Generalización del algoritmo de Thomas	121
D. Ejemplo de un reporte generado por el programa	123
Bibliografía	131
Índice alfabético	133

Índice de tablas

1.1. Método de Newton híbrido	21
1.2. Funciones para otras especificaciones diferentes a la carga térmica	23
3.1. Dimensiones de las submatrices $[\mathbf{A}]_j$, $[\mathbf{B}]_j$, $[\mathbf{C}]_j$ y $(\mathbf{F})_j$	57
4.1. Características del empaque Sulzer BX	62
4.2. Propiedades físicas y de transporte del sistema	62
4.3. Constantes de Henry	65
4.4. Absorción de SO_2 . Serie S1	68
4.5. Absorción de SO_2 . Serie S2	68
4.6. Absorción de NH_3 . Serie N1	74
4.7. Absorción de NH_3 . Serie N2	75
4.8. Desorción de O_2 . Serie O1	80
4.9. Desorción de O_2 . Serie O2	80
4.10. Tabla de corrientes para el caso O2-5	86
4.11. Flujo de masa para el caso O2-5	87
4.12. Composiciones en la fase y la interfaz para el caso O2-5	88
4.13. Comparación entre valores calculados y experimentales	88
A.1. Constantes para el cálculo de función de colisión	95
A.2. Volúmenes moleculares de Fuller	96
A.3. Constantes del modelo de Reichenberg	99

Índice de figuras

1.1. Flux difusivo en un sistema ternario	3
1.2. Esquema simplificado de una etapa de no-equilibrio	4
1.3. Modelo de celdas de no-equilibrio para platos y empaques	7
1.4. Esquema de una etapa de equilibrio	17
1.5. Esquema de un condensador total	23
1.6. Balance diferencial de materia	26
1.7. Variación de Bo_L con Re_L	34
1.8. Variación de Bo_G con Re_G a diversos valores de Re_L	35
2.1. Un segmento de no-equilibrio	38
2.2. Interfaz vapor-líquido	40
2.3. Balance diferencial de materia	45
3.1. Esquema del modelo del absorbedor	55
3.2. Estructura de la matriz jacobiana	58
3.3. Estructura de la implementación	59
4.1. Esquema de la columna de absorción de los casos de estudio	66
4.2. Flujo total de masa en absorción de SO_2 , serie S1	69
4.3. Flujo total de masa en absorción de SO_2 , serie S2	70
4.4. Acercamiento a flujo tapón, series S1 y S2	71
4.5. Efecto en la absorción de SO_2 , serie S1	72
4.6. Efecto en la absorción de SO_2 , serie S2	73
4.7. Flujo total de masa en absorción de NH_3 , serie N1	76
4.8. Flujo total de masa en absorción de NH_3 , serie N2	77
4.9. Acercamiento a flujo tapón, series N1 y N2	78
4.10. Efecto en la absorción de NH_3 , serie N1	79
4.11. Efecto en la absorción de NH_3 , serie N2	81
4.12. Flujo total de masa en absorción de O_2 , serie O1	82
4.13. Flujo total de masa en absorción de O_2 , serie O2	83
4.14. Acercamiento a flujo tapón, series O1 y O2	84
4.15. Efecto en la absorción de O_2 , serie O1	85
4.16. Efecto en la absorción de O_2 , serie O2	86
4.17. HETP característico de columnas empacadas.	87
A.1. Geometría del empaque estructurado	103

Nomenclatura

Letras latinas

a	Area de la interfaz
a	Término de la solución para flujo disperso
A	Area transversal
A	Coefficiente del método de Hartland y Mecklenburgh
a'	Area de la interfaz
$[\bar{\mathbf{A}}]$	Parte numérica de la matriz jacobiana
a_i	Termino de la solución de Miyauchi y Vermeulen
$[\mathbf{A}]_j$	Submatriz
a_p	Superficie específica del empaque
B	Base del empaque
b	Término de la solución para flujo disperso
B	Coefficiente del método de Hartland y Mecklenburgh
\mathbf{B}	Coefficientes de formulación de Maxwell–Stefan
$[\mathbf{B}]_j$	Submatriz
Bo	Número de Bodenstein
C	Número de componentes
C	Concentración
$[\bar{\mathbf{C}}]$	Parte analítica de la matriz jacobiana
$[\mathbf{C}]_j$	Submatriz
c_t	Concentración total
Ca	Número de capilaridad
D	Difusividad de Fick
D_{ex}	Coefficiente de dispersión de la fase x

Nomenclatura

D_{ey}	Coefficiente de dispersión de la fase y
$\mathcal{D}_{i,j}$	Difusividades de Maxwell–Stefan
D_e	Coefficiente de dispersión
d_{eq}	Diámetro equivalente
D_i	Difusividad
d_i	Vector de fuerzas impulsoras
d_p	Diámetro nominal del empaque
\mathcal{E}_j	Flux total de energía
e_i	Vector unitario
E_j	Función balance de energía
E_j	Flux de energía
(\mathbb{F})	Conjunto de funciones
f	Función de especificación
\tilde{F}	Fuerza externa
$f_{i,j}$	Flujo individual de alimentación
$F_{i,j}$	Funciones
F_j	Alimentación
\mathbf{F}_j	Funciones del segmento j
Fi	Número de película
Fr	Número de Froude
g	Función de especificación
G_m	Flujo por unidad de área
Ga	Número de Galileo
H	Entalpía
H	Altura del empaque
\bar{H}	Entalpía molar parcial
h_j	Coefficiente de transferencia de calor
I	Matriz identidad
\mathbf{J}_i	Flux molar respecto a una velocidad promedio
$[J]$	Matriz jacobiana
$\mathcal{J}_{i,j}$	Moles transferidos respecto a una velocidad promedio
K_{ox}	Coefficiente global de transferencia de masa de la fase x
K_{oy}	Coefficiente global de transferencia de masa de la fase y
k_i	Coefficiente de transferencia de masa
K_i	Constante de equilibrio de fases
\mathcal{K}	Constante empleada en el cálculo de la difusividad
L	Altura de la unidad de prueba (0.9144m)
ℓ	Espesor de la película
$l_{i,j}$	Flujo individual en fase líquida
L_j	Flujo de líquido
Le	Número de Lewis

m	Pendiente de la curva de equilibrio
m	Término de la solución para flujo disperso
M	Cantidad de trazador inyectado
$M_{i,j}$	Función balance de masa
M_g	Peso molecular de gas
M_l	Peso molecular de líquido
N	Número de segmentos o etapas
$\mathcal{N}_{i,j}$	Moles transferidos respecto a un marco fijo
N_{ox}	Números globales de transferencia de la fase x
N_{oy}	Números globales de transferencia de la fase y
N_i	Flux molar respecto a un marco fijo
P	Presión total
p	Perímetro
p	Término de la solución para flujo disperso
p_i	Presión parcial
Pr	Número de Prandtl
q	Ordenada al origen de curva de equilibrio
$Q_{i,j}$	Función de equilibrio
Q_j	Calor transferido
R	Matriz de <i>coeficientes de velocidad</i>
\mathcal{R}	Número de reacciones gobernadas por la cinética
R	Constante universal de los gases
r_i	Velocidad cinética de reacción
Re	Número de Reynolds
S	Relación flujo/extracción
S	Número de reacciones gobernadas por el equilibrio
S	Factor de separación
S	Longitud lateral del empaque
\underline{s}_i	Término empleado en método de Schubert
S_j	Función sumatoria
Sc	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood
T	Temperatura
t	Tiempo
u	Velocidad superficial
U_j	Extracción lateral de líquido

Nomenclatura

v	Volumen de difusión de Fuller
v	Velocidad intersticial
$v_{i,j}$	Flujo individual en fase vapor
V_j	Flujo de vapor
W_j	Extracción lateral de vapor
We	Número de Weber
X	Concentración adimensional
x	Variable de especificación
\tilde{X}	Composición promedio fase líquida
(\mathbb{X})	Conjunto de variables
$X_{i,j}$	Variables
x_i	Fracción mol
\mathbf{X}_j	Variables del segmento j
Y	Concentración adimensional
y	Variable en método de Schubert
y	Variable de especificación
\tilde{Y}	Composición promedio fase vapor
y_i	Fracción mol
Z	Posición adimensional
z	Posición
z_i	Fracción mol en la alimentación
z_i	Relación entre \mathbf{N}_t y \mathbf{N}_i

Letras griegas

α	Coefficiente de la solución de Miyauchi y Vermeulen
β	Matriz de enlace
β	Coefficiente de la solución de Miyauchi y Vermeulen
Δ	Incremento
$\delta_{i,j}$	Función delta de Kronecker
Δ_k	Combinación de coeficientes característicos
ϵ	Fracción hueca
η	Viscosidad
η	Distancia adimensional
η_j	Eficiencia de Murphree

γ	Coefficiente de la solución de Miyauchi y Vermeulen
Γ	Flujo de líquido por unidad lineal de perímetro
$\Gamma_{i,j}$	Factores termodinámicos
γ_i	Coefficiente de actividad
κ_i	Coefficiente <i>empírico</i> de transferencia de masa
λ	Conductividad térmica
λ	Maíces de ecuación característica de Miyauchi y Vermeulen
μ	Raíz de ecuación característica de método de Hartland y Mecklenburgh
μ_i	Potencial químico
\Re	Término reactivo
∇	Operador Nabla
ν	Coefficiente estequiométrico
ν_i	Coefficientes característicos
Ω	Función Omega
ω_i	Fracción peso
Φ	Factor de corrección por patrón de flujo
ϕ_i	Fracción volumétrica
ϕ_i	Coefficiente de fugacidad
ϕ	Angulo del empaque
ρ_i	Densidad
σ	Tensión superficial
$\tau_{i,j}$	Función transporte de masa
τ_j	Función transporte de energía
θ	Angulo del empaque
Θ	Factor de corrección para sistemas no ideales
θ	Tiempo de residencia
Ξ	Factor de corrección por flujo alto
ξ	Posición adimensional
ξ	Avance de reacción

Superíndices

•	Coefficiente corregido por flujo alto
*	Concentración de equilibrio
◦	Dilución infinita
◦	Estado de referencia

Subíndices

0	Posición en el seno de la fase
C	Crítica
clave	Componente clave
disperso	Flujo disperso
δ	Posición en la interfaz
ent	Entrada
esp	Valor especificado
F	Alimentación
F	Fase
G	Gas
I	Interfaz
L	Líquido
mezcla	Mezcla completa
P	Película
sal	Salida
tapón	Flujo tapón
V	Vapor
x	Fase x
y	Fase y

Nomenclatura para vectores y matrices

$()$	Vector
$[]$	Matriz
$[]^T$	Matriz transpuesta
$[]^{-1}$	Matriz inversa

Introducción

Durante los últimos años se ha producido un auge en torno a la simulación de separaciones reactivas y no reactivas mediante segmentos de no-equilibrio. Este procedimiento es superior a la forma tradicional basada en etapas de equilibrio, ya que se simula de forma más realista la separación, esto gracias a la inclusión de las ecuaciones que modelan el transporte de masa y energía, evitando así la necesidad de hacer correcciones al modelo mediante el uso de conceptos abstractos como las eficiencias de etapa en el caso de columnas de platos. En el caso de columnas empacadas, estas se simulan también mediante el empleo de un número discreto de segmentos de no-equilibrio, de esta forma se evita recurrir al concepto de altura equivalente de plato teórico o a la altura de la unidad de transferencia, términos empleados profusamente en el diseño tradicional de columnas empacadas.

El éxito en la simulación mediante segmentos de no-equilibrio radica en la certeza con que se describe el transporte de masa y energía. En este aspecto, la simulación mediante segmentos de no-equilibrio nuevamente es superior a la forma tradicional basada en etapas de equilibrio, si se hace uso de la formulación de Maxwell-Stefan. Esta es una generalización a la ecuación constitutiva del transporte de masa aplicable a sistemas ideales y no-ideales donde la transferencia de masa ocurre mediante diversos mecanismos además del gradiente de concentraciones. La combinación de los segmentos de no-equilibrio con la formulación generalizada de Maxwell-Stefan ha probado ser exitosa en el diseño y simulación de unidades de separación.

Otro aspecto relevante a considerar en la simulación y diseño de unidades de separación, es el efecto debido a la desviación de flujo ideal. En el caso de columnas empacadas, que es el tema central de este trabajo, un tipo de flujo no-ideal es la dispersión axial o mezclado longitudinal. Esta desviación del flujo ideal influye adversamente en los procesos de transporte de masa al decrementar la magnitud de las fuerzas impulsoras. Si se ignora este efecto en la simulación y diseño de unidades de separación se puede sobreestimar la separación alcanzada, en el caso de diseño puede ser necesaria una cantidad extra de empaque para obtener la separación deseada y compensar el efecto de la desviación de flujo ideal.

El estudio sobre la desviación de flujo ideal puede llevarse a cabo mediante dos formulaciones, una ampliamente estudiada y la otra novedosa propuesta en los últimos cuatro años. La primera de ellas se basa en una analogía con la difusión de Fick donde la difusividad se reemplaza por un coeficiente de dispersión, en ella toda la fenomenología de la dispersión se modela con este solo parámetro. En la otra formulación se representa la desviación de flujo ideal mediante celdas de no-equilibrio interconectadas entre si de tal forma que se modele el patrón de flujo dentro de la columna. En este trabajo se hace un desarrollo en base a una analogía de la ley de Fick. El modelo de dispersión aquí expuesto se basa en el número de dispersión de Bodenstein dentro del contexto de la formulación generalizada de

Maxwell–Stefan, esto con el fin de incorporarlo a la simulación de unidades de separación mediante segmentos de no-equilibrio. El modelo aquí descrito es de un solo parámetro y se formula suponiendo que los coeficientes de masa y las composiciones en la interfaz dentro de los segmentos que componen a la columna empacada son constantes.

Con el modelo de dispersión se investigaron diversos casos donde se muestra la capacidad de este para simular la presencia de flujo no-ideal. Los casos estudiados son sistemas de absorción y desorción en los cuales se observa un efecto moderado del flujo no-ideal en la eficiencia de la separación. Se estudiaron 24 casos de tres sistemas diferentes divididos en seis series. Con los resultados obtenidos del análisis de estos casos se comprobaron las capacidades del modelo para representar un estado intermedio entre la mezcla completa y el flujo tapón, que son los límites de flujo ideal impuestos al modelo.

Objetivos

En el presente trabajo se lleva a cabo un estudio sobre la variación en la eficiencia de separación en sistemas multicomponente en columnas empacadas donde se presenta flujo no-ideal. Los objetivos son los siguientes:

- Formular un procedimiento para incorporar el efecto del flujo no-ideal en la simulación de columnas empacadas compuestas por segmentos de no-equilibrio.
- Hacer el procedimiento compatible con la formulación generalizada de Maxwell–Stefan para su aplicación a separaciones en sistemas multicomponente.
- Aplicar el procedimiento desarrollado a la evaluación cuantitativa del impacto del flujo no-ideal en la eficiencia de separación en un conjunto de casos de estudio tomados de la literatura abierta.

Estructura de la tesis

El documento se divide en cuatro capítulos. En el primero se hace una revisión de los conceptos básicos necesarios para entender los modelos basados en segmentos de no-equilibrio y la transferencia de masa en sistemas multicomponente. En el segundo capítulo se expone el modelo de dispersión propuesto en este trabajo y su incorporación en la formulación de modelos basados en segmentos de no-equilibrio. En el tercer capítulo se muestran las simplificaciones hechas a la forma general para modelar los casos de estudio seleccionados, así como los detalles de la implementación del programa de cómputo. En el cuarto capítulo se presentan los resultados obtenidos en la modelación de los casos de estudio con el modelo de dispersión establecido. En los cuatro apéndices se exponen los métodos necesarios para el cálculo de propiedades físicas y de transporte, los detalles de la solución mediante el método de corrección simultánea, las operaciones con matrices y un ejemplo de un reporte generado por el programa de cómputo desarrollado.

Ser cultos es la única forma de ser libres.

José Martí

1

Estado del arte y conceptos básicos

En el diseño y la simulación de plantas químicas, las unidades de separación tienen un papel relevante; son las encargadas de separar los productos valiosos de los que no lo son, así como de recuperar los reactivos no consumidos que pueden reciclarse para reaccionar otra vez. Las formulaciones que se han empleado para el cálculo de este tipo de unidades tienen su antecedente más remoto en las ecuaciones de Sorel del año 1899, quien describe a una columna de destilación ordinaria en estado estacionario en base a la suposición de que cada etapa opera en equilibrio termodinámico [1]. A principios de los años veinte del siglo pasado se desarrollaron los métodos gráficos de Ponchon–Savarit y de McCabe–Thiele, en ambos se suponía el contacto en etapas de equilibrio, sólo que el método de Ponchon–Savarit incorpora el balance de energía. El método de McCabe–Thiele aún forma parte de la currícula en ingeniería química, aunque su utilidad es meramente ilustrativa. El gran salto en el cálculo de unidades de separación ocurre con la aparición de las primeras computadoras, ya que estas permiten resolver las ecuaciones establecidas por Sorel en forma numérica. Se han desarrollado una gran cantidad de algoritmos para la solución de estas ecuaciones [2], aunque estos se basan en la premisa de que existe equilibrio termodinámico entre las corrientes que abandonan cada etapa.

1.1. Limitaciones de las etapas en equilibrio

Los modelos basados en etapas en equilibrio tienen una seria limitación en su desarrollo: suponen que las corrientes que abandonan la etapa se encuentran en equilibrio termodinámico, lo que raramente ocurre en la realidad. Con el fin de *corregir* este comportamiento se ha definido una *eficiencia* que intenta modelar la desviación del comportamiento ideal. El primer problema de esta eficiencia es que existen una gran variedad de definiciones, tales como la eficiencia de Murphree, de Hausen, la generalizada de Hausen y la de vaporización mas otras de entre las cuales es difícil elegir cual es la mejor. De ellas la que tiene más

base termodinámica es la generalizada de Hausen, pero su implementación es complicada, tal como se expone en la literatura [3]. La eficiencia de Murphree es la más *popular*, sobre todo por que su inclusión dentro de las ecuaciones que modelan una etapa de equilibrio es sencilla. Otro punto en contra de las eficiencias es que son estrictamente válidas para sistemas *binarios*, por lo que su uso en mezclas multicomponente es incierto. En un sistema de C componentes, $C - 1$ de las eficiencias son independientes, es decir que no existe en la realidad una eficiencia de etapa, lo que existe es una eficiencia individual para cada uno de los componentes, esto debido a que el comportamiento de cada especie en la mezcla es particular.

Limitaciones en columnas empacadas

El diseño de columnas empacadas con frecuencia se basa en etapas en equilibrio que posteriormente se convierten a altura de empaque mediante el HETP¹. Este concepto es ampliamente usado aunque en realidad no tiene ninguna justificación teórica [3]. Una alternativa al HETP es el uso de HTUs² y NTUs³. Los HTUs pueden correlacionarse más fácilmente que las HETP, pero son estrictamente válidos para sistemas binarios, para sistemas multicomponente los NTUs son diferentes para cada especie dentro de la mezcla, lo cual ha sido corroborado experimentalmente [3].

1.2. Sobre la transferencia de masa en sistemas multicomponente

La descripción de la transferencia de masa en sistemas multicomponente es mucho más complicada que en sistemas binarios, debido principalmente a las interacciones entre los componentes de la mezcla, lo que produce una serie de curiosos comportamientos en los fluxes⁴ de masa que no tienen paralelo en los sistemas binarios. Sirva como ejemplo el comportamiento de una especie en un sistema ternario citado en la literatura [4], en el cual se presentan los siguientes fenómenos donde la fuerza impulsora es el gradiente de concentraciones:

difusión osmótica: existe transferencia de masa a pesar de no existir aparentemente fuerza impulsora ($D_2 \rightarrow \infty$)

difusión inversa: existe transferencia de masa en la dirección opuesta a la que dicta la fuerza impulsora ($D_2 < 0$)

difusión de barrera: no existe transferencia de masa a pesar de existir una gran fuerza impulsora ($D_2 = 0$)

¹ *Height equivalent of a theoretical plate* o altura equivalente de un plato teórico

² *Height of transfer unit* o altura de la unidad de transferencia

³ *Number of a transfer units* o número de unidades de transferencia

⁴ Se emplea el anglicismo *flux* (del latín *fluxus*) para designar a la cantidad transferida por unidad de tiempo y área, esto con el fin de evitar confusión con el término *flujo* que tiene otro significado.

mismos que se esquematizan en la Figura 1.1. Este tipo de comportamientos no pueden ser representados de forma adecuada mediante la ley de Fick, la cual es estrictamente válida sólo para sistemas binarios. Una consecuencia de este comportamiento en sistemas multicomponente, es que estos efectos interactivos llevan a que las eficiencias individuales no estén acotadas entre cero y la unidad, si no que estas varían en el intervalo de $-\infty$ a $+\infty$ [3].

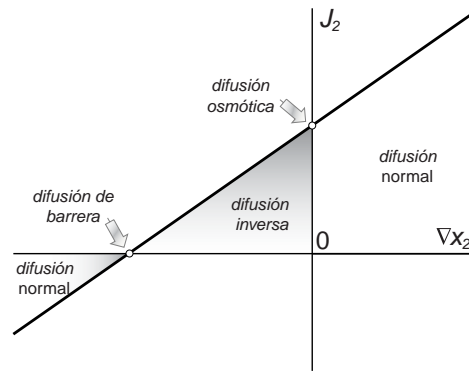


Figura 1.1: Flux difusivo como función de los gradientes de composición para una especie en un sistema ternario.

Una alternativa en la modelación de sistemas multicomponente es emplear una formulación generalizada donde se tomen en cuenta las interacciones individuales, así como el efecto de las no idealidades de las mezclas y la diversidad de fuerzas impulsoras que promueven la transferencia de masa. Esta formulación se conoce como *formulación de Maxwell-Stefan*, misma que se describe detalladamente en secciones posteriores.

1.3. Sobre los modelos basados en segmentos de no-equilibrio

Con el fin de evitar los problemas que se presentan con las etapas en equilibrio y las eficiencias, Krishnamurty y Taylor en el año de 1985 presentaron su modelo basado en segmentos de no-equilibrio, mostrado en la Figura 1.2. Este tiene las siguientes características [3]:

- Las ecuaciones de conservación de masa y energía se dividen en dos partes, una para cada fase. Las ecuaciones de cada fase se conectan entre sí por medio del balance en la región de la interfaz. Sólo se supone que existe equilibrio termodinámico en la interfaz.
- El proceso simultáneo de transferencia de masa y calor a través de la interfaz se modela por medio de las relaciones de transporte. Otros conceptos *abstractos* como el número de unidades de transferencia y las eficiencias no son necesarios.
- Las resistencias a la transferencia de masa y calor se toman en cuenta mediante el uso de las ecuaciones de transporte para cada fase. Los efectos en la interfaz se ignoran.

- El modelo se formula de tal manera que las ecuaciones que describen el sistema y el método de resolución sea independiente del método empleado para predecir las velocidades de transporte así como las propiedades físicas y termodinámicas.
- Las ecuaciones resultantes se resuelven usando el método de Newton o alguno similar. No se recomienda emplear métodos de partición.

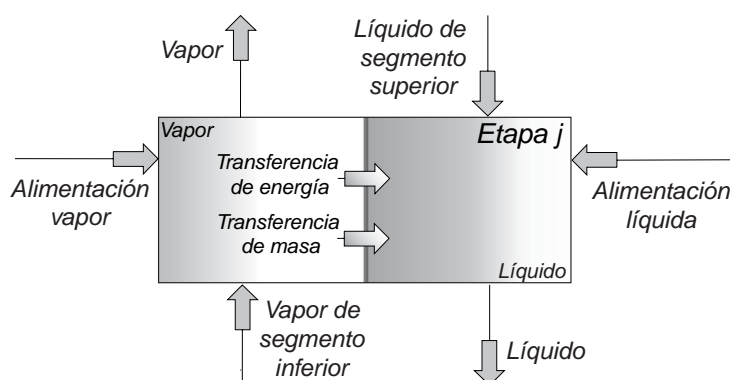


Figura 1.2: Esquema simplificado de una etapa de no-equilibrio.

Una desventaja de los modelos basados en segmentos de no-equilibrio es que requieren información detallada sobre la configuración del separador, ya que es necesario calcular los coeficientes de transferencia de masa y calor que dependen precisamente de ella [1]. Estos coeficientes generalmente se obtienen a partir de correlaciones semi-empíricas. Aún así son más ventajosos que los modelos basados en etapas de equilibrio. Los modelos basados en etapas de no-equilibrio son especialmente útiles en la modelación de:

- Columnas empacadas.
- Sistemas altamente no ideales.
- Sistemas que involucran trazas de componentes.
- Separadores con perfiles que exhiban máximos y mínimos de temperatura o composiciones.
- Separadores donde las eficiencias se desconozcan.

Adicionalmente es posible modelar sistemas con reacciones químicas que ocurran tanto en el seno de la fase como en la región de la interfaz. En el caso de sistemas reactivos, los modelos basados en segmentos de no-equilibrio son preferibles, ya que se no se requieren eficiencias. Estas aparte de tomar en cuenta las interacciones propias del sistema multicomponente deben considerar la *eficiencia* en las reacciones químicas.

El desarrollo de modelos basados en segmentos de no-equilibrio sigue vigente desde el planteamiento inicial de Krishnamurty y Taylor. Una *segunda generación* de los segmentos de no-equilibrio fue presentada por Taylor, Kooijman y Hung en 1994, ahí se hacen algunas mejoras a la formulación original, por ejemplo, se agrega un balance hidráulico con lo que la presión es una variable de iteración, de esta forma es posible calcular la variación de presión en el contactor. Este modelo de segunda generación es una versión generalizada para sistemas sin reacciones químicas donde se incluyen términos que permiten modelar el arrastre en platos y columnas complejas [5]. En el trabajo de Taylor, Kooijman y Hung se presenta una modalidad novedosa de cálculo: el modo de *diseño*. Los autores aceptan que una limitación de los modelos basados en segmentos de no-equilibrio es que necesariamente se deben conocer las dimensiones de la columna así como el tipo de internos, lo cual no es posible en la etapa de desarrollo de un proceso químico. En el modo de diseño, sólo se especifica el tipo de interno y el programa *dimensiona* el separador mediante el uso de algoritmos conocidos ampliamente en la literatura. Otra novedad de este trabajo es fijar las fracciones mol y los flujos de cada fase como variables, a diferencia de Taylor y Krishnamurty que consideran a los flujos individuales como tales [3].

Existen muchas ventajas al asociar simultáneamente procesos de separación y reactivos en la misma unidad; entre ellas la más importante es la mejora que existe en el rendimiento de los productos y el ahorro de energía en los procesos exotérmicos, ya que el calor de la reacción vaporiza el líquido en el caso de la destilación. Además de un ahorro importante de capital al conjuntar varias operaciones en una sola unidad [6]. En el caso de la absorción y la extracción líquido-líquido, la presencia de reacciones químicas *mejora* la transferencia de masa produciendo un grado de separación mayor.

El procedimiento a seguir para modelar separaciones con reacción química empleando segmentos de no-equilibrio, fue presentado por Higler, Taylor y Krishna en 1998 y se aplicó a la modelación de reacciones homogéneas en la región de la interfaz. Las reacciones químicas se toman en cuenta al modificar la ecuación de continuidad en la región de la interfaz e incluir el cambio en el número de moles producto de las reacciones químicas. La modificación propuesta se empleó en la modelación de la producción de etilacetato, cuya reacción en fase líquida ha sido ampliamente estudiada desde hace tiempo [7]. En el trabajo de Higler, Taylor y Krishna se comparan los resultados obtenidos empleando segmentos de no-equilibrio y etapas de equilibrio donde en forma implícita se supone que la reacción ocurre de forma homogénea en el seno de la fase. Se concluye que la presencia de la reacción química afecta a las eficiencias y que estas deben evitarse en la modelación de separaciones reactivas [8].

El desarrollo hecho para reacciones homogéneas no es aplicable a separaciones catalíticas como en el caso de la producción de MTBE⁵. En este proceso la reacción no ocurre en la fase homogénea, se lleva a cabo en la superficie de un catalizador sólido. Para separaciones catalíticas existe un modelo basado en segmentos de no-equilibrio de *tres fases* [6, 9] en el cual aparte de considerar el transporte entre la fase vapor y la líquida, se considera el transporte en el sólido donde ocurre el proceso reactivo.

⁵El uso del MTBE se ha limitado al encontrarlo recientemente en aguas subterráneas, sustituyéndose por otros compuestos oxigenados. Aún así, la tecnología que se ha desarrollado puede aplicarse a otros procesos reactivos como es el caso de la condensación aldólica de acetona tratada en la referencia [6].

1.4. Sobre la modelación de patrones de flujo en columnas de platos y empacadas

En la modelación de columnas de platos y empacadas es una práctica común considerar patrones de flujo idealizados, básicamente con el fin de no complicar la ya de por sí compleja modelación empleando segmentos de no-equilibrio. Para columnas de platos, el modelo más novedoso reportado hasta ahora con segmentos de no-equilibrio es el desarrollado por Higler, Krishna y Taylor en el año de 1999, este se basa en el concepto de *piscinas perfectamente mezcladas* y difiere de la forma tradicional derivada a partir de una analogía con la difusión de Fick [10]. El modelo permite simular sistemas reactivos. Cada plato que originalmente se representa mediante un segmento de no-equilibrio, se modela mediante un conjunto de celdas, cada una constituida por un segmento de no-equilibrio [1]. El patrón de flujo se modela por lo tanto mediante el arreglo de las celdas. La justificación para emplear este método en vez de uno de tipo difusivo, es que estos son válidos sólo para fluidos isotrópicos y son incapaces de describir patrones de circulación como los que se tienen en las paredes o en el vertedero de los platos. El modelo representa patrones de flujo en la fase líquida; para la fase vapor se supone flujo tapón. En principio cualquier tipo de patrón de flujo puede modelarse con el arreglo de las celdas de no-equilibrio.

Existe una versión de las celdas de no-equilibrio para columnas empacadas basada en el concepto de *etapa-zona* e intenta modelar los efectos de la mala distribución del líquido y del vapor [11] en empaques estructurados. Para tal efecto el empaque se divide en secciones, mismas que posteriormente se dividen en celdas –o zonas. El tamaño de las celdas se establece en base a consideraciones relacionadas con la propagación del fluido en la dirección radial. Las celdas se interconectan entre sí con el fin de modelar la mala distribución de las fases con lo que se obtiene un arreglo tridimensional. Ambos modelos de celdas de no-equilibrio para platos y empaques se esquematizan en la Figura 1.3; en el caso de las celdas para columnas empacadas se muestra sólo el arreglo para modelar la mala distribución de líquido, sin embargo es posible hacer un arreglo similar para la fase vapor.

1.5. Formulación de Maxwell–Stefan para sistemas multicomponente

La formulación de Maxwell–Stefan es una generalización de la ecuación constitutiva para la transferencia de masa. Las ecuaciones de Maxwell–Stefan se deducen a partir de la teoría cinética para gases diluidos [12] y tienen la siguiente forma general

$$\mathbf{d}_i = \sum_{j=1}^C \frac{x_i \mathbf{N}_j - x_j \mathbf{N}_i}{\mathcal{D}_{i,j}} \quad (1.1)$$

$$= \sum_{j=1}^C \frac{x_i \mathbf{J}_j - x_j \mathbf{J}_i}{\mathcal{D}_{i,j}} \quad (1.2)$$

el término \mathbf{d}_i es el vector de fuerzas impulsoras, \mathbf{N}_i el flux molar respecto a un marco fijo y \mathbf{J}_i el flux molar respecto a una velocidad promedio. Los términos $\mathcal{D}_{i,j}$ son las *difusividades*

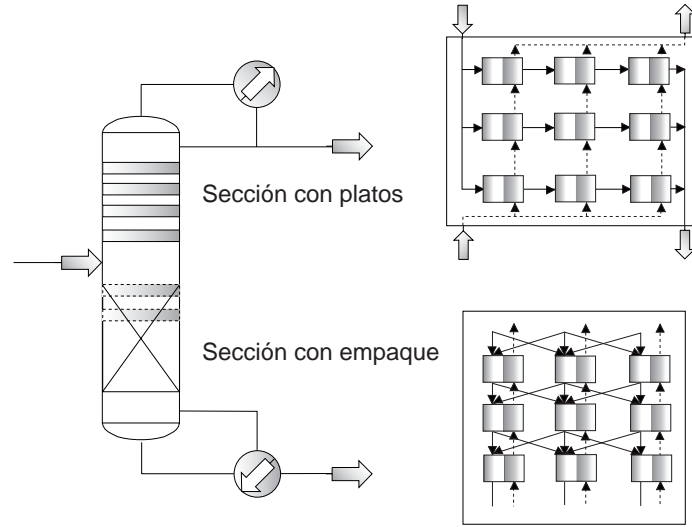


Figura 1.3: Modelo de celdas de no-equilibrio para platos y empaques [9].

de Maxwell–Stefan. El vector de fuerzas impulsoras está definido de la siguiente forma para gases ideales

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_i &= \left(\frac{1}{P} \right) \nabla p_i \\ &= \nabla x_i \end{aligned} \quad (1.3)$$

las difusividades de Maxwell–Stefan son simétricas

$$\mathcal{D}_{i,j} = \mathcal{D}_{j,i} \quad (1.4)$$

como se ha demostrado de forma rigurosa [13]. La no idealidad de los sistemas se representa a través de la definición del vector de fuerzas impulsoras \mathbf{d}_i . La generalización del vector de fuerzas impulsoras tiene la siguiente forma y se deriva a partir de la termodinámica de procesos irreversibles [12]

$$c_i RT \mathbf{d}_i \equiv c_i \nabla_{T,P} \mu_i + (\phi_i - \omega_i) \nabla P - \rho_i \left(\tilde{F} - \sum_{j=1}^C \omega_j \tilde{F}_j \right) \quad (1.5)$$

en este vector se consideran los diversos mecanismos involucrados en la transferencia de masa, tales como la difusión por gradiente de potencial químico, por gradiente de presión y por la influencia de fuerzas mutuas y fuerzas externas. En la práctica la Ec. 1.5 debe simplificarse para el estudio de un sistema particular. Si bien en los sistemas reales todos los mecanismos coexisten, con el fin de simplificar el trabajo matemático algunas de las

contribuciones pueden no considerarse. En la mayoría de los problemas ingenieriles suele considerarse sólo el mecanismo que involucra al gradiente de potenciales químicos, con ello

$$\mathbf{d}_i = \frac{x_i}{RT} \nabla_{T,P} \mu_i \quad (1.6)$$

la cual se puede simplificar a la Ec. 1.3 si se considera que el sistema está compuesto por gases ideales. El vector de fuerzas impulsoras tiene la peculiaridad de que la suma de sus términos es igual a cero

$$\sum_{i=1}^C \mathbf{d}_i = 0 \quad (1.7)$$

debido a la restricción de Gibbs–Duhem para sistemas a temperatura y presión constante. Gracias a este resultado podemos concluir que de las C fuerzas impulsoras, sólo $C - 1$ son independientes. La evaluación de los gradientes del potencial químico no es trivial; para sistemas no ideales el vector de fuerzas impulsoras tiene la siguiente forma [12]

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_i &= \frac{x_i}{RT} \nabla_{T,P} \mu_i \\ &= \sum_{j=1}^{C-1} \Gamma_{i,j} \nabla x_j \quad i = 1, 2, \dots, C-1 \end{aligned} \quad (1.8)$$

donde

$$\Gamma_{i,j} = \delta_{i,j} + x_i \left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right|_{T,P,\Sigma} \quad (1.9)$$

la restricción Σ indica que deben mantenerse constantes durante la derivación de $\ln \gamma_i$ respecto a x_j las fracciones mol de todos los demás componentes excepto la del componente C .

$$\left. \delta_{i,j} + x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right|_{T,P,\Sigma} = \left. \delta_{i,j} + x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right|_{T,P,x_k, k \neq j=1,2,\dots,C-1} \quad (1.10)$$

Hasta aquí se ha supuesto que se tiene un modelo de solución para evaluar $\Gamma_{i,j}$. En el caso de contar con una ecuación de estado, la evaluación de $\Gamma_{i,j}$ se hace de una forma análoga

$$\Gamma_{i,j} = \delta_{i,j} + x_i \left. \frac{\partial \ln \phi_i}{\partial x_j} \right|_{T,P,\Sigma} \quad (1.11)$$

donde ϕ es el coeficiente de fugacidad. La derivada restringida de la Ec. 1.9 puede calcularse a partir de las siguientes derivadas no restringidas

$$\left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right|_{T,P,\Sigma} = \left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right|_{T,P} - \left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_C} \right|_{T,P} \quad (1.12)$$

1.6. Forma matricial de las ecuaciones de Maxwell–Stefan

Las Ecs. 1.1 y 1.2 pueden escribirse en forma matricial gracias a que la suma de los fluxes de masa respecto a la velocidad promedio es igual a cero

$$\sum_{i=1}^C \mathbf{J}_i = 0 \quad (1.13)$$

por lo que se puede eliminar \mathbf{J}_C y dejar los $C - 1$ fluxes que son independientes

$$\mathbf{J}_C = - \sum_{i=1}^{C-1} \mathbf{J}_i \quad (1.14)$$

obteniendo

$$c_t \mathbf{d}_i = -B_{i,i} \mathbf{J}_i - \sum_{j=1}^{C-1} B_{i,j} \mathbf{J}_j \quad (1.15)$$

los coeficientes $B_{i,i}$ y $B_{i,j}$ se definen mediante las siguientes relaciones

$$B_{i,i} = \frac{x_i}{\mathcal{D}_{i,n}} + \sum_{\substack{k=1 \\ i \neq k}}^C \frac{x_k}{\mathcal{D}_{i,k}} \quad (1.16)$$

$$B_{i,j} = -x_i \left(\frac{1}{\mathcal{D}_{i,j}} - \frac{1}{\mathcal{D}_{i,C}} \right) \quad (1.17)$$

así la Ec. 1.15 puede escribirse en su forma matricial

$$c_t (\mathbf{d}) = - [\mathbf{B}] (\mathbf{J}) \quad (1.18)$$

donde

$$[\mathbf{B}] = \begin{bmatrix} B_{1,1} & B_{1,2} & B_{1,3} & \cdots & B_{1,C-1} \\ B_{2,1} & B_{2,2} & B_{2,3} & \cdots & B_{2,C-1} \\ \vdots & & & & \vdots \\ B_{C-1,1} & B_{C-1,2} & B_{C-1,3} & \cdots & B_{C-1,C-1} \end{bmatrix} \quad (1.19)$$

$$(\mathbf{J}) = \begin{pmatrix} \mathbf{J}_1 \\ \mathbf{J}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{J}_{C-1} \end{pmatrix} \quad (1.20)$$

$$(\mathbf{d}) = \begin{pmatrix} \mathbf{d}_1 \\ \mathbf{d}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{d}_{C-1} \end{pmatrix} \quad (1.21)$$

la Ec. 1.18 puede escribirse de la siguiente forma

$$(\mathbf{J}) = -c_t [\mathbf{B}]^{-1} (\mathbf{d}) \quad (1.22)$$

que es semejante a la ley de Fick. Si se estudia un sistema binario la Ec. 1.22 queda reducida a

$$\mathbf{J}_1 = -c_t B^{-1} \mathbf{d}_1 \quad (1.23)$$

donde B es

$$B = \frac{x_1 + x_2}{\mathcal{D}_{1,2}} = \frac{1}{\mathcal{D}_{1,2}} \quad (1.24)$$

con lo que

$$\mathbf{J}_1 = -c_t \mathcal{D}_{1,2} \mathbf{d}_1 \quad (1.25)$$

si se considera que el sistema se comporta idealmente

$$\mathbf{J}_1 = -c_t \mathcal{D}_{1,2} \nabla x_1 \quad (1.26)$$

que es precisamente la ley de Fick. La formulación de Maxwell–Stefan no es una generalización de la ley de Fick, más bien la ley de Fick es un caso particular de la formulación de Maxwell–Stefan.

1.7. La conversión J–N

Al expresar las ecuaciones de Maxwell–Stefan en su forma matricial se simplifica su forma matemática. La formulación matricial tiene el problema de expresar una relación para (\mathbf{J}) , no para (\mathbf{N}) que es el tipo de flux de transferencia de masa que se emplea en los problemas de ingeniería –aparece en los balances de materia como se muestra mas adelante. La conversión de (\mathbf{J}) a (\mathbf{N}) o enlace⁶ [12] no es trivial, ya que mientras $\sum_{i=1}^C \mathbf{J}_i = 0$ no se tiene una relación equivalente para \mathbf{N}_i

$$\sum_{i=1}^C \mathbf{N}_i = \mathbf{N}_t \quad (1.27)$$

salvo en algunos casos. En la contradifusión equimolar

$$\sum_{i=1}^C \mathbf{N}_i = 0 \quad (1.28)$$

$$\mathbf{J}_i = \mathbf{N}_i \quad (1.29)$$

esta condición puede suponerse para diversos sistemas, tales como la destilación multicomponente, aunque en este caso es mucho mejor la siguiente condición

$$\sum_{i=1}^C \mathbf{N}_i \Delta H_{\text{vap},i} = 0 \quad (1.30)$$

⁶ *Bootstrap* en inglés

donde $\Delta H_{\text{vap},i}$ son los calores latentes de vaporización y sólo en caso de que estos sean iguales se cumple que $\mathbf{N}_t = 0$. Existe también el caso en que el flux de alguna de las especies sea cero –conocido como *difusión de Stefan*. Ejemplo de este caso son los siguientes:

- Condensación en presencia de un incondensable; por ejemplo la condensación del agua contenida en el aire, en cuyo caso el agua tiene un flux diferente de cero y el flux del aire es cero.
- Evaporación en presencia de un incondensable; como en el caso anterior, el flux del incondensable es cero.
- Absorción, donde se supone que algunas de las especies son insolubles en el líquido, con lo que su flux es cero.

Por ejemplo, si la especie C tiene un flux igual a cero, entonces

$$\mathbf{N}_C = \mathbf{J}_C + x_C \mathbf{N}_t = 0 \quad (1.31)$$

y

$$\mathbf{N}_t = -\frac{\mathbf{J}_C}{x_C} \quad (1.32)$$

esto permite reescribir las relaciones para los fluxes \mathbf{N}_i

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_i &= \mathbf{J}_i + x_i \mathbf{N}_t \\ &= \mathbf{J}_i - \frac{x_i \mathbf{J}_C}{x_C} \\ &= \left(1 + \frac{x_i}{x_C}\right) \mathbf{J}_i + \frac{x_i}{x_n} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{C-1} \mathbf{J}_k \end{aligned} \quad (1.33)$$

para sistemas binarios.

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_1 &= \left(1 + \frac{x_1}{x_2}\right) \mathbf{J}_1 \\ &= \frac{\mathbf{J}_1}{x_2} \end{aligned} \quad (1.34)$$

Se tiene también el caso en que existe una relación entre \mathbf{N}_t y \mathbf{N}_i de la siguiente forma

$$\mathbf{N}_i = z_i \mathbf{N}_t \quad (1.35)$$

donde puede establecerse una relación entre \mathbf{N}_i y \mathbf{J}_i

$$\mathbf{N}_i = \frac{\mathbf{J}_i}{1 - \frac{x_i}{z_i}} \quad (1.36)$$

esta situación se presenta en el caso de difusión controlada por reacción química, donde la estequiometría proporciona las relaciones; por ejemplo para la reacción $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$,

donde los componentes 1, 2 y 3 son respectivamente N_2 , H_2 y NH_3 las relaciones son de la siguiente forma

$$\begin{aligned} N_1 &= \frac{1}{3}N_2 = -\frac{1}{2}N_3 = \frac{1}{2}N_t \\ z_1 &= \frac{1}{2} \quad z_2 = \frac{3}{2} \quad z_3 = -1 \end{aligned} \quad (1.37)$$

es importante notar que $\sum_{i=1}^C z_i = 1$ y que los valores de z_i no son siempre positivos.

Generalización para sistemas multicomponente

Una expresión general que engloba los conceptos anteriormente expuestos es la siguiente [12]

$$\sum_{i=1}^C \nu_i N_i = 0 \quad (1.38)$$

donde los coeficientes ν_i son característicos del tipo de difusión que prevalece en el sistema. Para determinar N_i de J_i , se parte de la ecuación

$$N_i = J_i + x_i N_t \quad (1.39)$$

multiplicando ambos miembros por ν_i

$$\nu_i N_i = \nu_i J_i + \nu_i x_i N_t \quad (1.40)$$

con lo que al sumar sobre todas las especies

$$\sum_{i=1}^C \nu_i N_i = \sum_{i=1}^C \nu_i J_i + N_t \sum_{i=1}^C \nu_i x_i = 0 \quad (1.41)$$

en consecuencia

$$N_t = - \left(\frac{\sum_{i=1}^C \nu_i J_i}{\sum_{i=1}^C \nu_i x_i} \right) = - \sum_{k=1}^{C-1} \Lambda_k J_k \quad (1.42)$$

los coeficientes Λ_k se definen por la siguiente expresión

$$\Lambda_k = \frac{\nu_k - \nu_C}{\sum_{j=1}^C \nu_j x_j} \quad (1.43)$$

finalmente, al sustituir en la Ec. 1.39

$$N_i = \sum_{k=1}^{C-1} \beta_{i,k} J_k \quad (1.44)$$

donde $\beta_{i,j}$ es

$$\beta_{i,k} = \delta_{i,k} - x_i \Lambda_k \quad (1.45)$$

en la Ec. 1.45, $\delta_{i,k}$ es la función delta de Kronecker. Los términos ν_i se calculan de acuerdo al tipo de difusión que prevalece; para contradifusión equimolar

$$\nu_i = \nu_n \quad (N_t = 0) \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (1.46)$$

con lo que $\beta_{i,k} = \delta_{ik}$. Para destilación no equimolar se prefiere la siguiente relación

$$\nu_i = \Delta H_{\text{vap},i} \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (1.47)$$

en la difusión de Stefan se hacen cero todos los ν_i menos el de la especie que no se difunde

$$\nu_i = 0 \quad \nu_n \neq 0 \quad (N_n = 0) \quad (1.48)$$

con lo que se tiene la siguiente simplificación

$$\beta_{i,k} = \delta_{i,k} + \frac{x_i}{x_n} \quad (1.49)$$

para sistemas donde la difusión se controla por la reacción química se procede de forma diferente calculando $\beta_{i,k}$ de la siguiente forma.

$$\beta_{i,k} = \frac{\delta_{i,k}}{1 - \frac{x_i}{z_i}} \quad (1.50)$$

Finalmente la conversión (\mathbf{J}) (\mathbf{N}) se efectúa de la siguiente manera

$$(\mathbf{N}) = [\beta] (\mathbf{J}) \quad (1.51)$$

donde los elementos de la matriz $[\beta]$ son proporcionados por la Ecs. 1.45, 1.49 y 1.50 según sea el caso.

1.8. Coeficientes de transferencia de masa

Los coeficientes de transferencia de masa k en una mezcla binaria para una fase x se definen en la forma sugerida por Bird et al. [12]

$$\begin{aligned} k_F &= \lim_{N_1 \rightarrow 0} \frac{N_{1F} - x_{1F}N_t}{c_t(x_{1F} - x_{1I})} \\ &= \frac{J_{1F}}{C_t \Delta x_1} \end{aligned} \quad (1.52)$$

donde la fuerza impulsora a la transferencia de masa Δx_1 es la diferencia de fracciones mol del componente 1 entre el seno de la fase y la interfaz⁷. Es importante notar que la Ec. 1.52 define el flux difusivo por el lado del seno de la fase, en tanto que si el aporte convectivo en la Ec. 1.52 fuera $x_{1I}N_t$, el flux difusivo correspondería al del lado de la interfaz, con lo que se obtendría el coeficiente k_I . Esta diferencia sólo es relevante en el caso en que se tengan reacciones químicas en la región de la interfaz. Se puede hacer una definición análoga para

⁷ *Bulk phase e interface* en inglés

la fase y . En la Ec. 1.52 el límite $N_1 \rightarrow 0$ aparece porque en el proceso real de transferencia de masa los perfiles de composición y velocidad se distorsionan debido al flux difusivo de la especie a través de la interfaz. Así pues, la definición dada por la Ec. 1.52 es válida a fluxes bajos donde no existen distorsiones. Los coeficientes de este tipo –a flux bajo o *cero*– son los que se calculan a través de las correlaciones existentes. Para condiciones reales de transferencia de masa

$$\begin{aligned} k_F^\bullet &= \frac{N_{1F} - x_{1F}N_t}{c_t(x_{1F} - x_{1I})} \\ &= \frac{J_{1F}}{C_t\Delta x_1} \end{aligned} \quad (1.53)$$

donde el superíndice \bullet indica que el coeficiente corresponde a condiciones finitas de transferencia de masa. Este coeficiente se puede calcular a partir de k_F mediante la siguiente relación [12]

$$k_F^\bullet = k_F \Xi_F \quad (1.54)$$

donde Ξ_F es un factor de corrección por flux finito de masa. El cálculo de este factor depende de los perfiles de composición así como de la hidrodinámica del sistema.

1.8.1. Definición para sistemas multicomponente

El desarrollo se lleva a cabo para $C - 1$ componentes por las razones expuestas en la Sección 1.5. Se definen los fluxes difusivos en la siguiente forma matricial

$$\begin{aligned} (\mathbf{J}_F) &= (\mathbf{N}) - (x_F) \mathbf{N}_t \\ &= c_t [k_F^\bullet] (x_F - x_I) \\ &= c_t [k_F^\bullet] (\Delta x) \end{aligned} \quad (1.55)$$

donde la corrección tiene la forma

$$[k_F^\bullet] = [k_F] [\Xi] \quad (1.56)$$

aquí $[\Xi]$ es la matriz de factores de corrección.

1.8.2. Factores de corrección para sistemas de gases ideales

Los factores de corrección pueden calcularse analíticamente para gases ideales transfiriéndose a través de una película estancada. Se supone que los coeficientes de difusión de Maxwell–Stefan, $\mathcal{D}_{i,k}$, son independientes de la composición e idénticos a las difusividades de los pares gaseosos binarios $i-k$. En este caso los factores de corrección son

$$[\Xi_\delta] = [\Phi] \exp [\Phi] [\exp [\Phi] - [I]]^{-1} = [\Xi] \exp [\Phi] \quad (1.57)$$

el detalle de como se obtiene esa solución se proporciona en la literatura [12]. Aquí se indica la posición 0 en el seno de la fase y δ en la interfaz. La matriz $[I]$ es la identidad y los

elementos de la matriz $[\Phi]$ se definen con la siguiente relación

$$\Phi_{i,i} = \frac{N_i}{c_t \mathcal{D}_{i,C}/\ell} + \sum_{\substack{k=1 \\ i \neq k}}^C \frac{N_k}{c_t \mathcal{D}_{i,k}/\ell} \quad (1.58)$$

$$\Phi_{i,j} = -N_i \left[\frac{1}{c_t \mathcal{D}_{i,j}/\ell} - \frac{1}{c_t \mathcal{D}_{i,C}/\ell} \right] \quad (1.59)$$

si se definen las siguientes matrices con los coeficientes a flux bajo, de acuerdo con la teoría de la película

$$[k_0] = [D_0]/\ell \quad (1.60)$$

$$[k_\delta] = [D_\delta]/\ell \quad (1.61)$$

donde ℓ es el espesor de la película, los fluxes a través de la interfaz pueden calcularse como sigue

$$\begin{aligned} (\mathbf{N}) &= c_t [\beta_0] [k_0] [\Xi_0] (y_0 - y_\delta) \\ &= c_t [\beta_\delta] [k_\delta] [\Xi_\delta] (y_0 - y_\delta) \end{aligned} \quad (1.62)$$

se involucra la conversión J–N de la Sección 1.7. Como se observa, la solución se lleva a cabo mediante un proceso iterativo donde se busca hacer converger el valor de (\mathbf{N}) . Es importante notar que debe calcularse el exponencial de una matriz; esto se hace con el teorema de Sylvester descrito en la Sección C.2.

1.8.3. Formulación en términos de coeficientes binarios de transferencia de masa

Para desarrollar la formulación, es necesario definir una matriz $[R]$ de elementos

$$R_{i,i} = \frac{y_i}{\kappa_{i,C}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^C \frac{y_k}{\kappa_{i,k}} \quad (1.63)$$

$$R_{i,j} = -y_i \left(\frac{1}{\kappa_{i,j}} - \frac{1}{\kappa_{i,C}} \right) \quad (1.64)$$

donde $\kappa_{i,j}$ es el coeficiente de transferencia de masa a flux bajo para el par i – j definido por

$$\kappa_{i,j} = \mathcal{D}_{i,j}/\ell \quad (1.65)$$

con lo que

$$[k] = [R]^{-1} \quad (1.66)$$

finalmente.

$$\Phi_{i,i} = \frac{N_i}{c_t \kappa_{i,C}} + \sum_{\substack{k=1 \\ i \neq k}}^C \frac{N_k}{c_t \kappa_{i,k}} \quad (1.67)$$

$$\Phi_{i,j} = -N_i \left[\frac{1}{c_t \kappa_{i,j}} - \frac{1}{c_t \kappa_{i,C}} \right] \quad (1.68)$$

1.8.4. Factores de corrección para sistemas no ideales

La solución proporcionada por Krishna [12] es aproximada, en ella se supone que los factores termodinámicos $\Gamma_{i,k}$ y $\mathcal{D}_{i,k}$ son constantes a lo largo del camino de difusión. Así, los perfiles de concentración son los siguientes

$$(x - x_0) = [\exp [\Theta] \eta - [I]] [\exp [\Theta] - [I]]^{-1} (x_\delta - x_0) \quad (1.69)$$

donde η es una distancia adimensional. La matriz $[\Theta]$ se define de la siguiente forma

$$[\Theta] = [\Gamma_{\text{prom}}]^{-1} [\Phi] \quad (1.70)$$

con lo que los fluxes de masa pueden calcularse de la siguiente manera

$$(\mathbf{N}) = c_t [\beta_0] [k_0] [\Xi_0] (x_0 - x_\delta) \quad (1.71)$$

$$= c_t [\beta_\delta] [k_\delta] [\Xi_\delta] (x_0 - x_\delta) \quad (1.72)$$

donde las matrices de coeficientes de transferencia de masa son

$$\begin{aligned} [k_0] &= [D_0] / \ell \\ &= [\mathbf{B}_0]^{-1} [\Gamma_{\text{prom}}] / \ell \end{aligned} \quad (1.73)$$

$$\begin{aligned} [k_\delta] &= [D_\delta] / \ell \\ &= [\mathbf{B}_\delta]^{-1} [\Gamma_{\text{prom}}] / \ell \end{aligned} \quad (1.74)$$

el término $[\Gamma_{\text{prom}}]$ indica que los factores termodinámicos deben evaluarse a la composición promedio. Los factores de corrección se calculan con la siguientes relaciones.

$$[\Xi_0] = [\Theta] [\exp [\Theta] - [I]]^{-1} \quad (1.75)$$

$$[\Xi_\delta] = [\Theta] \exp [\Theta] [\exp [\Theta] - [I]]^{-1} \quad (1.76)$$

1.9. Modelos basados en etapas de equilibrio

Una etapa en equilibrio se esquematiza en la Figura 1.4. Aquí se supone que existe equilibrio termodinámico entre las corrientes que abandonan la etapa. Mediante etapas en equilibrio es posible diseñar y simular procesos de separación que ocurren en etapas múltiples.

Las ecuaciones que describen el comportamiento de una etapa de equilibrio son el balance de masa [2]

$$\begin{aligned} M_{i,j} &= (L_j + U_j) x_{i,j} + (V_j + W_j) y_{i,j} - L_{j-1} x_{i,j-1} - V_{j+1} y_{i,j+1} \\ &\quad - F_j z_{i,j} - \mathfrak{N}_{i,j} = 0 \end{aligned} \quad (1.77)$$

donde se incluyen las reacciones gobernadas por la cinética y por el equilibrio químico [14] mediante el término

$$\mathfrak{N}_{i,j} = \sum_{n=1}^{\mathcal{R}} \nu_{i,n} r_{a_{n,j}} + \sum_{n=1}^{\mathcal{S}} \xi_{n,j} \nu_{i,n} \quad (1.78)$$

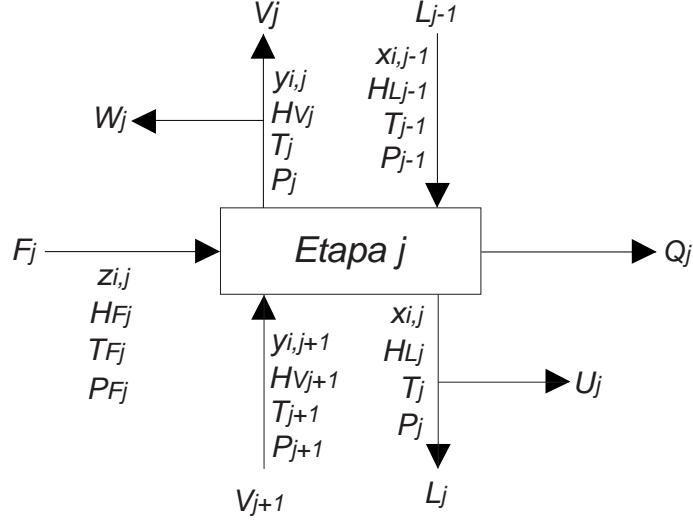


Figura 1.4: Esquema de una etapa de equilibrio.

se tienen también las relaciones de equilibrio de fases

$$Q_{i,j} = \eta_j K_{i,j} x_{i,j} - y_{i,j} + (1 - \eta_j) y_{i,j+1} \quad (1.79)$$

donde se hace uso de la *eficiencia* de Murphree [15]

$$\eta_j = \frac{y_{i,j} - y_{i,j+1}}{K_{i,j} x_{i,j} - y_{i,j+1}} \quad (1.80)$$

para cada etapa debe cumplirse que la suma de las fracciones mol sean iguales a la unidad

$$S_j^y = \sum_{i=1}^C y_{i,j} - 1 = 0 \quad (1.81)$$

$$S_j^x = \sum_{i=1}^C x_{i,j} - 1 = 0 \quad (1.82)$$

y finalmente se tiene el balance de energía

$$E_j = H_j^L (L_j + U_j) + H_j^V (V_j + W_j) - H_{j-1}^L L_{j-1} - H_{j+1}^V V_{j+1} - H_j^F F_j + Q_j = 0 \quad (1.83)$$

debido a que las entalpías empleadas son molares parciales, no se agrega un término extra por calor generado en la reacción. El calor Q_j agregado a la etapa es (+), extraído de la etapa es (-). En una aplicación donde se especifican N y todos los F_j , $z_{i,j}$, T_j^F , P_j^F , P_j , U_j , W_j y Q_j se tienen $N(2C + 3)$ ecuaciones simultáneas con $N(2C + 3)$ incógnitas.

1.10. Solución a modelos basados en etapas de equilibrio

Las ecuaciones descritas en la sección anterior pueden resolverse siguiendo un procedimiento de partición o bien un procedimiento de corrección simultánea para la modelación de una unidad de separación. Los procedimientos de partición son bien conocidos y se pueden consultar en la literatura [2]; muchos de ellos son diseñados para la solución de un tipo particular de problema. El procedimiento de corrección simultánea tiene la ventaja de aplicarse a cualquier tipo de proceso de separación, además de ser un procedimiento acelerado donde se hace uso del método de Newton. En este procedimiento, con el fin de reducir el número de incógnitas de $N(2C + 3)$ a $N(2C + 1)$, se combinan las Ecs. 1.81 y 1.82 con las Ecs. 1.77, 1.79 y 1.83 eliminando $2N$ variables. Esto se lleva cabo introduciendo en las Ecs. 1.77 y 1.79 las siguientes definiciones

$$y_{i,j} = \frac{v_{i,j}}{V_j} \quad (1.84)$$

$$x_{i,j} = \frac{l_{i,j}}{L_j} \quad (1.85)$$

$$S^L = \frac{U_j}{L_j} \quad (1.86)$$

$$S^V = \frac{W_j}{V_j} \quad (1.87)$$

así, se tiene el balance de energía

$$E_j = (1 + S_j^L) L_j H_j^L + (1 + S_j^V) V_j H_j^V - L_{j-1} H_{j-1}^L - V_{j+1} H_{j+1}^V - F_j H_j^F + Q_j = 0 \quad (1.88)$$

donde

$$L_j = \sum_{i=1}^C l_{i,j} \quad (1.89)$$

$$V_j = \sum_{i=1}^C v_{i,j} \quad (1.90)$$

$$F_j = \sum_{i=1}^C f_{i,j} \quad (1.91)$$

se tiene el balance de materia

$$M_{i,j} = l_{i,j} (1 + S_j^L) + v_{i,j} (1 + S_j^V) - l_{i,j-1} - v_{i,j+1} - f_{i,j} - \mathfrak{N}_{i,j} = 0 \quad (1.92)$$

y las relaciones de equilibrio

$$Q_{i,j} = \frac{\eta_j K_{i,j} l_{i,j} \sum_{k=1}^C v_{k,j}}{\sum_{k=1}^C l_{k,j}} - v_{i,j} + \frac{(1 - \eta_j) v_{i,j+1} \sum_{k=1}^C v_{k,j}}{\sum_{k=1}^C v_{k,j+1}} = 0 \quad (1.93)$$

las Ecs. 1.92, 1.93 y 1.88 para todas las etapas pueden expresarse como un conjunto de funciones dependientes de un conjunto de variables

$$(\mathbb{F}) = \begin{pmatrix} (\mathbf{F})_1 \\ (\mathbf{F})_2 \\ \vdots \\ (\mathbf{F})_N \end{pmatrix} \quad (1.94)$$

$$(\mathbb{X}) = \begin{pmatrix} (\mathbf{X})_1 \\ (\mathbf{X})_2 \\ \vdots \\ (\mathbf{X})_N \end{pmatrix} \quad (1.95)$$

en forma desarrollada

$$(\mathbf{F})_j = \begin{pmatrix} E_j \\ M_{1,j} \\ M_{2,j} \\ \vdots \\ M_{C,j} \\ Q_{1,j} \\ Q_{2,j} \\ \vdots \\ Q_{C,j} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{1,j} \\ F_{2,j} \\ F_{3,j} \\ \vdots \\ F_{C+1,j} \\ F_{C+2,j} \\ F_{C+3,j} \\ \vdots \\ F_{2C+1,j} \end{pmatrix} \quad (1.96)$$

$$(\mathbf{X})_j = \begin{pmatrix} v_{1,j} \\ v_{2,j} \\ \vdots \\ v_{C,j} \\ T_j \\ l_{1,j} \\ l_{2,j} \\ \vdots \\ l_{C,j} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X_{1,j} \\ X_{2,j} \\ \vdots \\ X_{C,j} \\ X_{C+1,j} \\ X_{C+2,j} \\ X_{C+3,j} \\ \vdots \\ X_{2C+1,j} \end{pmatrix} \quad (1.97)$$

las funciones definidas en la Ecs. 1.94 se resuelven empleando el método de Newton con la siguiente fórmula de recurrencia

$$(\mathbb{X})^{(m+1)} = (\mathbb{X})^{(m)} - \Delta (\mathbb{X})^{(m)} \quad (1.98)$$

donde $\Delta (\mathbb{X})^{(m)}$ es la solución del sistema lineal

$$[\mathbb{J}]^{(m)} \Delta (\mathbb{X})^{(m)} = (\mathbb{F})^{(m)} \quad (1.99)$$

donde $[\mathbb{J}]$ está definido por

$$[\mathbb{J}] = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial(\mathbf{F})_1}{\partial(\mathbf{X})_1} \right) & \left(\frac{\partial(\mathbf{F})_1}{\partial(\mathbf{X})_2} \right) & \cdots & \left(\frac{\partial(\mathbf{F})_1}{\partial(\mathbf{X})_N} \right) \\ \left(\frac{\partial(\mathbf{F})_2}{\partial(\mathbf{X})_1} \right) & \left(\frac{\partial(\mathbf{F})_2}{\partial(\mathbf{X})_2} \right) & \cdots & \left(\frac{\partial(\mathbf{F})_2}{\partial(\mathbf{X})_N} \right) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \left(\frac{\partial(\mathbf{F})_N}{\partial(\mathbf{X})_1} \right) & \left(\frac{\partial(\mathbf{F})_N}{\partial(\mathbf{X})_2} \right) & \cdots & \left(\frac{\partial(\mathbf{F})_N}{\partial(\mathbf{X})_N} \right) \end{bmatrix} \quad (1.100)$$

adicionalmente las submatrices se definen de la siguiente forma

$$\left(\frac{\partial(\mathbf{F})_i}{\partial(\mathbf{X})_j} \right) = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial F_{1,i}}{\partial X_{1,j}} \right) & \left(\frac{\partial F_{1,i}}{\partial X_{2,j}} \right) & \cdots & \left(\frac{\partial F_{1,i}}{\partial X_{2C+1,j}} \right) \\ \left(\frac{\partial F_{2,i}}{\partial X_{1,j}} \right) & \left(\frac{\partial F_{2,i}}{\partial X_{2,j}} \right) & \cdots & \left(\frac{\partial F_{2,i}}{\partial X_{2C+1,j}} \right) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \left(\frac{\partial F_{2C+1,i}}{\partial X_{1,j}} \right) & \left(\frac{\partial F_{2C+1,i}}{\partial X_{2,j}} \right) & \cdots & \left(\frac{\partial F_{2C+1,i}}{\partial X_{2C+1,j}} \right) \end{bmatrix} \quad (1.101)$$

los elementos de la matriz jacobiana dependen sólo de las variables de la etapa $j - 1$, j y $j + 1$, por ello la matriz de la Ec. 1.100 es una matriz tridiagonal

$$[\mathbb{J}] = \begin{bmatrix} [\mathbf{B}]_1 & [\mathbf{C}]_1 & & & \\ [\mathbf{A}]_2 & [\mathbf{B}]_2 & [\mathbf{C}]_2 & & \\ & [\mathbf{A}]_3 & [\mathbf{B}]_3 & [\mathbf{C}]_3 & \\ & & & \ddots & \\ & & & & [\mathbf{A}]_n & [\mathbf{B}]_n \end{bmatrix} \quad (1.102)$$

donde cada uno de los elementos de las submatrices $[\mathbf{A}]$, $[\mathbf{B}]$ y $[\mathbf{C}]$ se dan en la Sección B.1. La solución del sistema lineal tridiagonal en cada iteración se hace mediante una versión matricial del método de Thomas [2] descrito en la Sección C.4.

1.11. Solución mediante el método Newton híbrido

En muchos casos la evaluación de la matriz jacobiana involucra derivadas cuyo cálculo es muy difícil o bien no es posible. Una alternativa es la aproximación numérica de *toda* la matriz jacobiana, aunque esta alternativa no es del todo aceptable, ya que algunos de los términos de la matriz jacobiana son de fácil evaluación, mientras sólo algunos son de evaluación difícil. Con el fin de hacer frente a este tipo de situaciones se puede hacer uso de un método de Newton *híbrido* donde se combinen simultáneamente elementos analíticos con elementos numéricos para el cálculo de la matriz jacobiana. Este método híbrido se basa en la fórmula de recurrencia de la Ec. 1.99 con la definición de la matriz jacobiana de la siguiente forma [16]

$$[\mathbb{J}] = [\bar{\mathbf{C}}] + [\bar{\mathbf{A}}] \quad (1.103)$$

donde $[\bar{\mathbf{C}}]$ es la parte *calculada* analíticamente y $[\bar{\mathbf{A}}]$ es la parte *aproximada* de forma numérica. Según esto, el método de Newton clásico de la Ec. 1.99 corresponde al caso en

que $[\mathbb{J}] = [\bar{\mathbf{C}}]$. La definición de la matriz jacobiana con la Ec. 1.103 tiene el problema de actualizar el valor de la parte aproximada de la matriz jacobiana. Una actualización tipo Broyden no es útil, ya en ella se actualiza el valor de la matriz inversa no de la matriz. Las matrices involucradas en el método de corrección simultánea son dispersas por lo que una buena forma de actualización es mediante el método de Schubert con la modificación híbrida de Lucía y Macchietto [16], donde $[\mathbf{A}]$ se actualiza en cada iteración de la siguiente forma

$$[\bar{\mathbf{A}}]_{k+1} = [\bar{\mathbf{A}}]_k + \sum_{i=1}^n \left[(\underline{s}_i)^T (\underline{s}_i) \right]^{-1} (e_i)^T \left[(y) - [\bar{\mathbf{C}}]_{k+1}(s) - [\bar{\mathbf{A}}]_k s \right] (e_i) (\underline{s}_i)^T \quad (1.104)$$

el algoritmo del método de Newton híbrido se presenta en la Tabla 1.1. En la Ec. 1.104 se hacen las siguientes definiciones

$$(s) = (x_{k+1}) - (x_k) \quad (1.105)$$

$$(y) = (f(x_{k+1})) - (f(x_k)) \quad (1.106)$$

el término (\underline{s}_i) es un vector formado a partir de (s) , tal que tiene ceros en cada posición en que la fila i de $[\mathbf{A}]$ tiene ceros, n es el número de filas de $[\mathbf{A}]$. En todas estas ecuaciones (x) representa al vector de incógnitas.

Tabla 1.1: Implementación del método de Newton híbrido.

Paso 1	Arrancar con valores iniciales de (\mathbb{X}) y $[\bar{\mathbf{A}}]$ e iniciar contador, $k = 0$. Establecer tolerancia
Paso 2	Calcular (\mathbb{F})
Paso 3	Calcular $[\bar{\mathbf{C}}]$
Paso 4	Verificar la convergencia. Si no se cumple pasar al paso 5
Paso 5	Calcular matriz jacobiana con Ec. 1.103
Paso 6	Calcular el vector de corrección
Paso 7	Corregir vector de variables
Paso 8	Calcula valores nuevos de (\mathbb{F}) y $[\bar{\mathbf{C}}]$
Paso 9	Actualizar $[\bar{\mathbf{A}}]$ con Ec. 1.104

1.12. Solución mediante el método de Broyden

Otro procedimiento que se puede emplear para la solución del conjunto de ecuaciones que modela una etapa de equilibrio es el método de Broyden. Para su implementación es necesario evaluar la matriz jacobiana sólo una vez, lo cual se puede llevar a cabo con la expresiones proporcionadas en la Sección B.1. Es recomendable emplear estas expresiones para evaluar la matriz jacobiana, ya que el cálculo puramente numérico requiere de una gran cantidad de evaluaciones, mismas que se incrementan de forma dramática cuando aumenta el número de etapas y de componentes. La forma del método de Broyden a emplear es la forma ordinaria donde la actualización de la matriz jacobiana inversa se hace con la siguiente ecuación [17]

$$[\mathbb{J}]^{(m)}{}^{-1} = [\mathbb{J}]^{(m-1)}{}^{-1} + \frac{\left((\mathbf{s})^{(m)} - [\mathbb{J}]^{(m-1)}{}^{-1} (\mathbf{y})^{(m)} \right) (\mathbf{s})^{(m)T} [\mathbb{J}]^{(m-1)}{}^{-1}}{(\mathbf{s})^{(m)T} [\mathbb{J}]^{(m-1)}{}^{-1} (\mathbf{y})^{(m)}} \quad (1.107)$$

donde se tienen las siguientes definiciones adicionales.

$$(\mathbf{y})^{(m)} = (\mathbb{F})^{(m)} - (\mathbb{F})^{(m-1)} \quad (1.108)$$

$$(\mathbf{s})^{(m)} = (\mathbb{X})^{(m)} - (\mathbb{X})^{(m-1)} \quad (1.109)$$

1.13. Especificaciones diferentes a las cargas térmicas

En el caso que se desee proporcionar especificaciones diferentes a las cargas térmicas en el condensador y el rehervidor, se deberán modificar las funciones a resolver. En la Tabla 1.2 se muestran los reemplazos para E_1 . Los condensadores totales son un caso especial, ya que el fenómeno que ocurre allí es diferente al de una etapa en equilibrio. En principio, las relaciones de equilibrio no se aplican, ya que la composición de la corriente que sale es la misma de la corriente que entra. Por ello las C ecuaciones de $Q_{i,1}$ se reemplazan con las siguientes C ecuaciones

$$Q_{1,1} = 1 - \sum_{i=1}^C x_{i,1} K_{i,1} \Big|_{T+T_{\text{sub}}} \quad (1.110)$$

$$Q_{i,1} = l_{i,1} - \frac{L_1 v_{i,1}}{V_1} \quad i = 2, 3, \dots, C \quad (1.111)$$

donde la primera función representa la especificación de la temperatura de burbuja y T_{sub} los grados de subenfriamiento si es que se proporciona esa especificación. Es importante notar que la Ec. 1.111 el índice corre de 2 a C sin contar la especie 1. Esta relación se complementa con la ecuación alterna para E_1 . La especie 1, se supone, es una de las más volátiles, por lo que se presenta abundantemente en el destilado. Si esta especie 1 se encuentra en trazas en la alimentación deberá cambiarse la numeración en la Ec. 1.111 para no excluirla. Finalmente, para calcular las cargas térmicas debe resolverse el balance de energía a partir de los resultados obtenidos. El diagrama del condensador se muestra en la Figura 1.5. En

ella se ha renombrado U_1 por V_1 , la razón de esto es que ahora esta corriente se relaciona con el destilado y puede iterarse en la solución del conjunto de ecuaciones. Eso explica la aparición de V_1 en la primera función de la Tabla 1.2

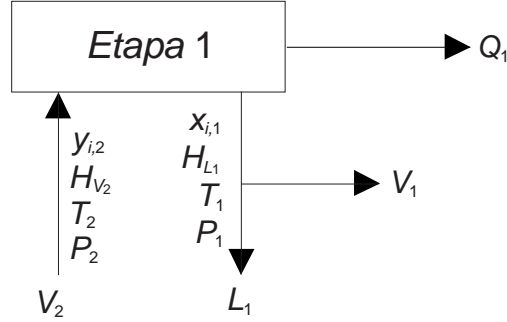


Figura 1.5: Esquema de un condensador total.

Tabla 1.2: Funciones para otras especificaciones diferentes a la carga térmica.

	Tipo de ecuación	Función
Condensador	Relación de reflujo (L/D)	$L_1 - V_1 \left(\frac{L}{D}\right)_{\text{esp}}$
	Temperatura del condensador	$T_1 - T_{\text{esp}}$
	Flujo de destilado	$V_1 - D_{\text{esp}}$
	Flujo de componente clave	$v_{\text{clave},1} - d_{\text{clave}}$
	Fracción mol del componente clave	$v_{\text{clave},1} - V_1 X_{\text{clave}}$
Rehervidor	Relación de vaporización (V/B)	$V_N - L_N \left(\frac{V}{B}\right)_{\text{esp}}$
	Temperatura del condensador	$T_N - T_{\text{esp}}$
	Flujo de fondos	$L_N - B_{\text{esp}}$
	Flujo de componente clave	$l_{\text{clave},N} - b_{\text{clave}}$
	Fracción mol del componente clave	$l_{\text{clave},N} - L_N x_{\text{clave}}$

1.14. Dispersión en estado estacionario

La comprensión y la modelación de flujo no-ideal es muy importante dentro del estudio de los procesos de separación. El flujo ideal se presenta cuando se supone que el fluido dentro de la columna se mueve a través de ella con un comportamiento parecido a un pistón, donde cada partícula tiene un tiempo de residencia idéntico, es decir, existe un *perfil de velocidades plano* y no existe mezclado en la dirección axial [18] lo cual no siempre es correcto⁸. En

⁸Una buena analogía que permite entender la diferencia entre flujo tapón y flujo disperso es comparar al flujo tapón con un desfile militar donde todos los soldados tienen un desplazamiento ordenado y al flujo

columnas empacadas, un tipo de flujo no-ideal es la dispersión axial o *mezclado longitudinal*. Esta desviación del patrón de flujo tapón influye adversamente en los procesos de transporte de masa al disminuir la magnitud de las fuerzas impulsoras [19]. Si no se toma en cuenta este efecto en la simulación de unidades de separación se puede sobreestimar la separación alcanzada. En el caso del diseño de columnas, puede ser necesaria una cantidad extra de empaque a la calculada mediante la forma tradicional basada en la suposición de flujo tapón dentro de la columna.

El flujo disperso es producto de los efectos viscosos, difusión molecular en flujo laminar y difusión tipo remolino en flujo turbulento. Uno de los modelos mas exitosos para describir la dispersión axial es de tipo difusivo, originalmente propuesto por Danckwerts donde se hace una analogía con la ley de Fick. En él la fenomenología de la dispersión se describe al reemplazar la difusividad molecular por un coeficiente de dispersión efectivo [20]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (1.112)$$

donde el coeficiente de dispersión axial D_e y la velocidad intersticial v se suponen independientes de la concentración C , la posición z y el tiempo t dentro de la columna. También se supone que no existen gradientes de composición en la dirección radial.

La solución de la ecuación diferencial anterior depende significativamente de los valores de frontera empleados. Cuando se miden experimentalmente los parámetros de la dispersión mediante la técnica de estímulo-respuesta con el uso de trazadores, se tiene que la concentración de este último es cero en cualquier punto dentro de la columna antes de que el trazador es inyectado. Este es el primer valor de frontera. El segundo valor de frontera se relaciona con la forma en que el trazador es inyectado, es decir, si el proceso es en escalón, en un pulso o en una onda senoidal. El tercer valor de frontera se establece con las condiciones de salida en la columna. Para un lecho de altura infinita o un sistema abierto, donde las condiciones de dispersión arriba de la inyección de trazador son las mismas que dentro de la columna empacada, las condiciones de frontera son

$$C(z, 0) = \frac{M}{A} \delta(z) \quad (1.113)$$

$$\lim_{z \rightarrow \pm\infty} C(z, t) = 0 \quad (1.114)$$

en base a estas condiciones, Levenspiel y Smith [20] presentan la solución de la ecuación diferencial

$$C = \frac{M}{A(4\pi D_e t)^{\frac{1}{2}}} \exp \left[-\frac{(L - vt)^2}{4D_e t} \right] \quad (1.115)$$

donde M es la cantidad de trazador inyectado en el fluido y A es la sección transversal de la columna. En términos de variables adimensionales

$$\frac{C}{M/V} = \left(\frac{\text{Bo}}{4\pi\theta} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{\text{Bo}(1 - \theta)^2}{4\theta} \right] \quad (1.116)$$

disperso con un maratón donde cada uno de los corredores tiene tiempos diferentes para completar la carrera.

donde θ es el tiempo de residencia y Bo es el número de dispersión de Bodenstein, ambos definidos como sigue.

$$\theta = \frac{vt}{L} \quad (1.117)$$

$$Bo = \frac{vL}{D_e} \quad (1.118)$$

El modelo difusivo es capaz de describir de manera aceptable el mezclado en columnas empacadas que varía entre el mezclado perfecto ($Bo \rightarrow 0$) y el flujo tapón ($Bo \rightarrow \infty$). La eficacia de este modelo ha sido demostrada por muchos investigadores, sin embargo, el modelo es incapaz de dar una descripción adecuada de la dispersión axial en lechos de altura reducida [21]. Otras limitantes se relacionan con la incapacidad de describir los fenómenos de mezclado resultantes de la capacitancia del fluido y los perfiles de velocidad no planos.

1.15. Modelos de la dispersión axial

La dispersión axial de un gas que fluye a través de un lecho empacado se considera resultado de dos mecanismos principales: la difusión molecular y la difusión turbulenta tipo remolino

- a Reynolds bajo ($Re < 1$), la dispersión es controlada por la difusión molecular
- a Reynolds alto ($Re > 10$), la difusión de remolino es el factor dominante de la dispersión

en el trabajo de Macías-Salinas [21, 22] que se toma como base para modelar la dispersión axial, se cubrió un amplio intervalo de Reynolds (entre 372 y 3932). Según Levenspiel [21] el grado de dispersión se describe por los siguientes valores del parámetro de dispersión

- $Bo \geq 500$ dispersión pequeña
- $Bo \leq 5$ dispersión grande

1.15.1. Modelo de Miyauchi–Vermeulen

El modelo de Miyauchi y Vermeulen [21] es una forma rigurosa de modelar el flujo unidimensional de dos fases a contracorriente sobre un lecho empacado donde existe transferencia de masa entre las fases. El modelo se puede deducir a partir de los términos mostrados en la Figura 1.6 que corresponden a un balance diferencial de masa sobre un elemento de espesor dz . Las ecuaciones diferenciales que describen a la fase x y a la fase y son

$$D_{ex} \frac{d^2 C_x}{dz^2} - v_x \frac{dC_x}{dz} - K_{ox} a (C_x - C_x^*) = 0 \quad (1.119)$$

$$D_{ey} \frac{d^2 C_y}{dz^2} + v_x \frac{dC_y}{dz} - K_{oy} a (C_x - C_x^*) = 0 \quad (1.120)$$

el equilibrio se representa por una relación lineal

$$C_x^* = mC_y + q \quad (1.121)$$

en las Ecs. 1.119 y 1.120, los últimos términos del lado izquierdo de la ecuación representan la velocidad por unidad de volumen de masa transferida de la fase x a la fase y . Las Ecs. 1.119 y 1.120 tienen la siguiente forma adimensional

$$\frac{d^2 X}{dZ^2} - \text{Bo}_x \frac{dX}{dZ} - \text{Bo}_x \text{N}_{ox} (X - Y) = 0 \quad (1.122)$$

$$\frac{d^2 Y}{dZ^2} - \text{Bo}_y \frac{dY}{dZ} - \text{Bo}_y S \text{N}_{oy} (X - Y) = 0 \quad (1.123)$$

donde Z es una longitud adimensional que va de cero en la alimentación de X a uno en la

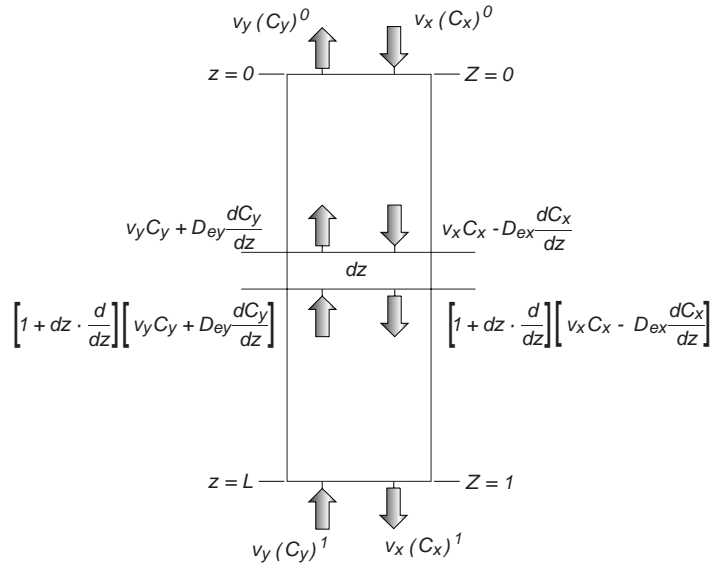


Figura 1.6: Balance diferencial de materia sobre un elemento de espesor dz para flujo bifásico a contracorriente en una columna empacada.

alimentación de Y (véase la Figura 1.6). Bo es el número de Bodenstein de cada fase y N_{ox} el número verdadero de unidades de transferencia globales en términos de la fase X

$$\text{N}_{ox} = \frac{K_{ox} a L}{v_x} \quad (1.124)$$

S es el factor de separación

$$\begin{aligned} S &= m \frac{v_x}{v_y} \\ &= \frac{\text{N}_{oy}}{\text{N}_{ox}} \end{aligned} \quad (1.125)$$

las concentraciones adimensionales X y Y se definen de la forma siguiente

$$\begin{aligned}
X &= \frac{C_x - C_x^*}{C_x^0 - C_x^{1*}} \\
&= \frac{C_x - (mC_y^1 + q)}{C_x^0 - (mC_y^1 + q)} \\
Y &= \frac{C_y - C_y^1}{C_y^{0*} - C_y^1} \\
&= \frac{m(C_y - C_y^1)}{C_x^0 - (mC_y^1 + q)}
\end{aligned} \tag{1.126}$$

los superíndices 0 y 1 denotan las posiciones en $Z = 0$ y $Z = 1$ respectivamente. En la deducción de las Ecs. 1.119 y 1.120 se han hecho las siguientes suposiciones:

- se tiene un coeficiente de dispersión D_e constante, que es capaz de caracterizar la dispersión de cada fase
- la velocidad media y la concentración de cada fase $-v_i$ y C_{i-} no cambian con el diámetro de la columna
- la solubilidad de ambas fases no cambia con la concentración del soluto ni con la altura
- la pendiente de la curva de equilibrio $-m-$ no es función de la concentración
- el producto del coeficiente de transferencia de masa global y el área de la interfaz $-K_{ox}a-$ es constante a través de la columna
- los gradientes de concentración del soluto en cada fase son continuos.

1.15.2. Solución del modelo de Miyauchi–Vermeulen

En la solución del modelo de Miyauchi–Vermeulen se involucran 4 parámetros: N_{ox} , S , Bo_x y Bo_y . Para resolver simultáneamente las Ecs. 1.122 y 1.123 deben diferenciarse e integrarse para tener una sola ecuación de cuarto orden. En esta solución se elimina a Y [21]

$$\frac{d^4 X}{dZ^4} - \alpha \frac{d^3 X}{dZ^3} - \beta \frac{d^2 X}{dZ^2} - \gamma \frac{dX}{dZ} = 0 \tag{1.127}$$

las constantes α , β y γ se definen por las siguientes relaciones

$$\alpha = Bo_x - Bo_y \tag{1.128}$$

$$\beta = N_{ox} (Bo_x - SBo_y) + Bo_x Bo_y \tag{1.129}$$

$$\gamma = N_{ox} Bo_x Bo_y (1 - S) \tag{1.130}$$

la solución general de la Ec. 1.127 es la siguiente

$$X = \sum_{i=1}^4 A_i e^{\lambda_i Z} \quad (1.131)$$

$$Y = \sum_{i=1}^4 A_i a_i e^{\lambda_i Z} \quad (1.132)$$

donde $\lambda_1 = 0$, y λ_2, λ_3 y λ_4 son las raíces de la ecuación característica

$$\lambda^3 - \alpha\lambda^2 - \beta\lambda - \gamma = 0 \quad (1.133)$$

los valores de a_i se obtienen con por la siguiente relación

$$a_i = 1 - \frac{\lambda_i}{N_{ox}} - \frac{\lambda_i^2}{N_{ox}Bo_x} \quad (1.134)$$

el valor de los coeficientes A_i se determina al aplicar las siguientes condiciones en la frontera en $Z = 0$

$$-\frac{dX}{dZ} = Bo_x (1 - X_0) \quad (1.135)$$

$$\frac{dY}{dZ} = 0 \quad (1.136)$$

en $Z = 1$

$$\frac{dX}{dZ} = 0 \quad (1.137)$$

$$\frac{dY}{dZ} = Bo_y (Y^1 - Y_1) \quad (1.138)$$

de las condiciones expuestas antes, se infiere que la concentración es discontinua sólo en la entrada de las fases (de $X^0 = 1$ a X_0 en $Z = 0$, y de Y^1 a Y_1 en $Z = 1$). Al sustituir los valores de frontera en las ecuaciones 1.131 y 1.132 se tiene el siguiente resultado

$$A_i = \frac{D_{A_i}}{D_{A_1} - D_A} \quad (1.139)$$

donde

$$D_A = \begin{bmatrix} 1 - \frac{\lambda_2}{Bo_x} & 1 - \frac{\lambda_3}{Bo_x} & 1 - \frac{\lambda_4}{Bo_x} \\ a_2\lambda_2 & a_3\lambda_3 & a_4\lambda_4 \\ a_2e^{\lambda_2} & a_3e^{\lambda_3} & a_4e^{\lambda_4} \end{bmatrix} \quad (1.140)$$

$$D_{A_1} = \begin{bmatrix} a_2\lambda_2 & a_3\lambda_3 & a_4\lambda_4 \\ a_2e^{\lambda_2} & a_3e^{\lambda_3} & a_4e^{\lambda_4} \\ \lambda_2e^{\lambda_2} \left(1 + \frac{\lambda_2}{Bo_x}\right) & \lambda_3e^{\lambda_3} \left(1 + \frac{\lambda_3}{Bo_x}\right) & \lambda_4e^{\lambda_4} \left(1 + \frac{\lambda_4}{Bo_x}\right) \end{bmatrix} \quad (1.141)$$

$$D_{A_2} = -\lambda_3\lambda_4 (a_3e^{\lambda_4} - a_4e^{\lambda_3}) \quad (1.142)$$

$$D_{A_3} = \lambda_2\lambda_4 (a_2e^{\lambda_4} - a_4e^{\lambda_2}) \quad (1.143)$$

$$D_{A_4} = -\lambda_2\lambda_3 (a_2e^{\lambda_3} - a_3e^{\lambda_2}) \quad (1.144)$$

es importante notar que las Ecs. 1.131 y 1.132 son válidas sólo si $S \neq 1$. En la solución se han considerado los siguientes casos

$$\begin{aligned} \text{flujo tapón} & : \begin{cases} \text{Bo}_x = \infty \\ y/o \\ \text{Bo}_y = \infty \end{cases} \\ \text{mezclado perfecto} & : \begin{cases} \text{Bo}_x = 0 \\ y/o \\ \text{Bo}_y = 0 \end{cases} \end{aligned}$$

también $N_{ox} = \infty$ así como $S = 0$ y $S = \infty$. Como se observa, la solución es extremadamente compleja pero puede facilitarse con la ayuda de un programa de cómputo.

1.15.3. El modelo de Hartland–Mecklenburgh

En el modelo de Hartland–Mecklenburgh [21] se reconsideran las ecuaciones diferenciales básicas –ecuaciones 1.119 y 1.120– a fin de obtener una *versión* de más fácil manejo. Como en el caso de Miyauchi y Vermeulen, se supone que el equilibrio se representa con una relación lineal. Los autores mostraron que las Ecs. 1.122 y 1.123 pueden combinarse para proporcionar una forma mas compacta de las ecuaciones diferenciales para ambas fases

$$N_{ox} (c_x - c_x^*) = \frac{1}{\text{Bo}_x} \frac{d^2 c_x}{dZ^2} - \frac{dc_x}{dZ} \quad (1.145)$$

$$= \frac{1}{S \text{Bo}_y} \frac{d^2 c_x^*}{dZ^2} - \frac{1}{S} \frac{dc_x^*}{dZ} \quad (1.146)$$

donde c_x y c_x^* son concentraciones adimensionales. Cuando Bo_x y Bo_y tienden a infinito se tiene flujo tapón. Cuando se tiene esta situación, se tienen los números de transferencia habituales para este régimen de flujo [21]. Los valores en la frontera son similares a los proporcionados por Miyauchi y Vermeulen

en $Z = 0$

$$c_x^* = (c_x)_0 - \frac{1}{\text{Bo}_x} \frac{dc_x}{dZ} \quad (1.147)$$

$$c_y^* = (c_y)_0 - \frac{1}{\text{Bo}_y} \frac{dc_y}{dZ} \quad (1.148)$$

$$c_y^0 = (c_y)_0 \quad (1.149)$$

en $Z = 1$

$$c_x^1 = (c_x)_1 + \frac{1}{\text{Bo}_x} \frac{dc_x}{dZ} \quad (1.150)$$

$$c_y^1 = (c_y)_1 + \frac{1}{\text{Bo}_y} \frac{dc_y}{dZ} \quad (1.151)$$

$$c_x^1 = (c_x)_1 \quad (1.152)$$

los superíndices -0 en la entrada de la alimentación y 1 en la salida de la alimentación– se emplean para identificar las condiciones dentro y fuera de la columna respectivamente. La solución general de la Ec. 1.145 es la siguiente

$$c_x = C_0 + C_1 e^{q_1 Z} + C_2 e^{q_2 Z} + C_3 e^{q_3 Z} \quad (1.153)$$

$$c_x^* = C_0 + C_1 g_1 e^{q_1 Z} + C_2 g_2 e^{q_2 Z} + C_3 g_3 e^{q_3 Z} \quad (1.154)$$

donde los valores de g_i están dados por

$$g_i = \frac{1}{S} \left(1 + \frac{q_i}{N_{ox}} - \frac{q_i^2}{N_{ox} Bo_x} \right) \quad (1.155)$$

las Ecs. 1.153, 1.154 y 1.155 son función de q_i , las cuales son las raíces de la ecuación siguiente

$$\frac{q_i^3}{Bo_x Bo_y} + \left(\frac{1}{Bo_x} - \frac{1}{Bo_y} \right) q_i^2 - \left(1 - \frac{N_{ox}}{Bo_y} + S \frac{N_{ox}}{Bo_x} \right) q_i + N_{ox} (S - 1) = 0 \quad (1.156)$$

la substitución de los valores de frontera lleva a la solución

$$\Psi = \frac{\sum_{i=1}^3 k_i (h_i - e^{q_i Z})}{\sum_{i=1}^3 k_i h_i (1 - S e^{q_i})} \quad (1.157)$$

$$\Gamma = \frac{\sum_{i=1}^3 k_i (g_i e^{q_i Z} - h_i e^{q_i})}{\sum_{i=1}^3 k_i h_i (1 - S e^{q_i Z})} \quad (1.158)$$

donde

$$\Psi = \frac{c_x^0 - c_x}{c_x^0 - c_x^{1*}} \quad (1.159)$$

$$\Gamma = \frac{c_x^0 - c_x^{1*}}{S (c_x^0 - c_x^{1*})} \quad (1.160)$$

además.

$$h_i = 1 - \frac{q_i}{Bo_x} \quad (1.161)$$

$$k_1 = \frac{g_3 e^{q_2} - g_2 e^{q_3}}{q_1} \quad (1.162)$$

$$k_2 = \frac{g_1 e^{q_3} - g_3 e^{q_1}}{q_2} \quad (1.163)$$

$$k_3 = \frac{g_2 e^{q_1} - g_1 e^{q_2}}{q_3} \quad (1.164)$$

Las Ecs. 1.153 y 1.154 conforman la solución al modelo de Hartland–Mecklenburgh y pueden reducirse a formas mas sencillas en casos especiales; por ejemplo, cuando S es igual a la unidad, cuando se tiene mezclado perfecto y flujo tapón en cada fase, cuando N_{ox} es finito o cuando $N_{ox} \rightarrow \infty$. El modelo de Hartland–Mecklenburgh es mas sencillo de manejar si se compara con el modelo de Miyauchi–Vermeulen.

1.15.4. Metodología de solución de Hartland y Mecklenburgh

La solución propuesta por Hartland y Mecklenburgh fue aplicada a la absorción en columnas empacadas con refinado gaseoso y extracto líquido [21]. Existe en la literatura una gran cantidad de datos de transferencia de masa para columnas empacadas usualmente expresados en términos de *unidades de transferencia*. Estos datos se determinan suponiendo de forma implícita que el patrón de flujo corresponde a flujo tapón a través del empleo de la ecuación de Colburn para soluciones diluidas

$$N_{og} = \frac{1}{1-\lambda} \ln \left[(1-\lambda) \left(\frac{y_1 - mx_2}{y_2 - mx_2} \right) - \lambda \right] \quad (1.165)$$

donde y_1 y x_2 son las concentraciones de las corrientes alimentadas, y_2 es la concentración de soluto remanente en el refinado y λ es el factor de separación definido como

$$\lambda = m \frac{G_m M_l}{L_m M_g} \quad (1.166)$$

la solución rigurosa de Hartland y Mecklenburgh se aplica llevando a cabo un proceso iterativo. El objetivo es la corrección del número aparente de unidades de transferencia proporcionada por la Ec. 1.165 por efecto de la dispersión axial. En la siguiente sección se detalla el método de Hartland y Mecklenburgh en el caso de simulación, cuando se tiene una H –altura de empaque– conocida

1.15.5. Algoritmo para corregir N_{ox} por dispersión

Paso 1: Expresar a Bo en términos de la altura conocida de empaque H empleada para llevar a cabo los experimentos de transferencia de masa⁹

$$Bo_{x,y} = Bo_{G,L} \frac{H}{L} \quad (1.167)$$

Paso 2: Establecer los valores iniciales del valor real del número de unidades de transferencia N_{ox} en base al valor dado en flujo tapón

$$N_{ox} = N_{ox, \text{tapón}} \quad (1.168)$$

Paso 3: Calcular los coeficientes A y B del método de Hartland y Mecklenburgh proporcionados en la literatura [23]. Estos están definidos para tres casos:

- mezclado axial en ambas fases
- mezclado axial en la fase x , flujo tapón en la fase y
- flujo tapón en la fase x , mezclado axial en la fase y

⁹En este caso $L = 0.9144$ m según lo establecido por Macías-Salinas en sus correlaciones para Bo [20], mismas que se emplean en este trabajo.

Paso 4: Obtener un nuevo estimado de N_{ox} por medio de la siguiente ecuación, obtenida a partir del método de Newton

$$\frac{1}{N_{ox}} = \frac{1}{N_{ox}} + \frac{1}{N_{ox,tapón}} - \frac{1}{N_{ox}^*} \quad (1.169)$$

donde N_{ox}^* se obtiene de la siguiente relación.

$$N_{ox}^* = \frac{1}{\lambda - 1} \ln \left(-\frac{B}{A} \right) \quad (1.170)$$

Paso 5: Se verifica la convergencia de N_{ox} . Si no se alcanza, repetir desde el **Paso 3**.

1.16. Correlaciones para el cálculo de Bo

El éxito en la modelación del flujo disperso depende fundamentalmente del valor del número de Bodenstein. A continuación se muestran las correlaciones [22] que se emplean en el presente trabajo. Estas fueron obtenidas a partir de datos experimentales con el sistema aire-agua en flujo a contracorriente. Se empleó una técnica de respuesta dinámica basada en la inyección de trazadores en forma de impulsos a los cuales se les mide la distribución de tiempos de residencia, misma que posteriormente se relaciona matemáticamente con el fenómeno de mezclado. Las correlaciones fueron desarrolladas empleando cuatro empaques diferentes

- anillos Rasching de 25.4 mm (aleatorio)
- anillos Pall de 25.4 mm (aleatorio)
- Sulzer BX (estructurado)
- Flexipac 2 (estructurado)

los resultados se generalizaron al correlacionarlos empleando parámetros característicos tales como el diámetro del empaque (d_p , d_{eq}), la superficie específica (a_p) y el ángulo de corrugación. Más detalles sobre las técnicas y el arreglo experimental empleados para el desarrollo de las correlaciones pueden encontrarse en la literatura [21].

Correlaciones para el flujo bifásico

Las siguientes correlaciones desarrolladas en términos de números adimensionales permiten calcular los números de Bodenstein para flujo bifásico, mismas que fueron empleadas en el presente trabajo. Para empaques aleatorios se tiene la siguiente correlación para la fase gaseosa

$$\begin{aligned} Bo_G &= \alpha \left(\frac{G_m d_p}{\eta_G} \right)^\beta \bullet 10^{\gamma \frac{L_m d_p}{\eta_L}} (d_p a_p)^\varphi \\ &= 0.0878 Re_G^{-0.8915} \bullet 10^{-0.00075 Re_L} (d_p a_p)^{8.231} \end{aligned} \quad (1.171)$$

para empaques estructurados

$$\begin{aligned} \text{Bo}_G &= \alpha \left(\frac{G_m d_{eq}}{\eta_G} \right)^\beta \bullet 10^{\gamma \frac{L_m d_{eq}}{\eta_L}} (d_{eq} a_p)^\varphi \\ &= 4.2468 \times 10^8 \text{Re}_G^{-0.896} \bullet 10^{-0.00208 \text{Re}_L} (d_{eq} a_p)^{-7.792} \end{aligned} \quad (1.172)$$

para la fase líquida y empaques aleatorios se usa la siguiente correlación

$$\begin{aligned} \text{Bo}_L &= \alpha \left(\frac{L_m d_p}{\eta_L} \right)^\beta \left(\frac{d_p^3 \rho_L^2 g}{\eta^2} \right)^{-1/3} (d_p a_p)^\gamma \\ &= 24.461 \text{Re}_L^{0.5544} \text{Ga}^{-1/3} (d_p a_p)^{2.1127} \end{aligned} \quad (1.173)$$

para empaques estructurados.

$$\begin{aligned} \text{Bo}_L &= \alpha \left(\frac{\eta_L L_m}{d_{eq}^2 \rho_L^2 g} \right)^\beta \left(\frac{3}{\text{sen}^2 \phi} \right)^\gamma (d_p a_p)^\varphi \\ &= 8.154 \text{Fi}^{0.7082} \left(\frac{3}{\text{sen} \phi} \right)^{1.159} (d_{eq} a_p)^{6.337} \end{aligned} \quad (1.174)$$

Las correlaciones para empaques aleatorios son válidas dentro de los siguientes intervalos:

- $340 < \text{Re}_G < 4066$
- $90 < \text{Re}_L < 237$
- $1.79 \times 10^8 < \text{Ga} < 1.93 \times 10^8$
- $4.82 < d_p a_p < 5.21$

Las correlaciones para empaques estructurados son válidas en los siguientes intervalos:

- $381 < \text{Re}_G < 3516$
- $25 < \text{Re}_L < 122$
- $1.53 \times 10^{-6} < \text{Fi} < 1.59 \times 10^{-5}$
- $3.16 < d_{eq} a_p < 3.53$
- $45^\circ < \phi < 60^\circ$

En las figuras 1.7 y 1.8 se muestra la variación típica de los números de Bodenstein con el número de Reynolds de cada fase. Estas figuras fueron trazadas con un valor de $d_p a_p = 4.82$ correspondiente a anillos Rasching de 25.4 mm. Se tomó $\text{Ga} = 1.79 \times 10^8$, que es el límite inferior donde es válida la correlación.

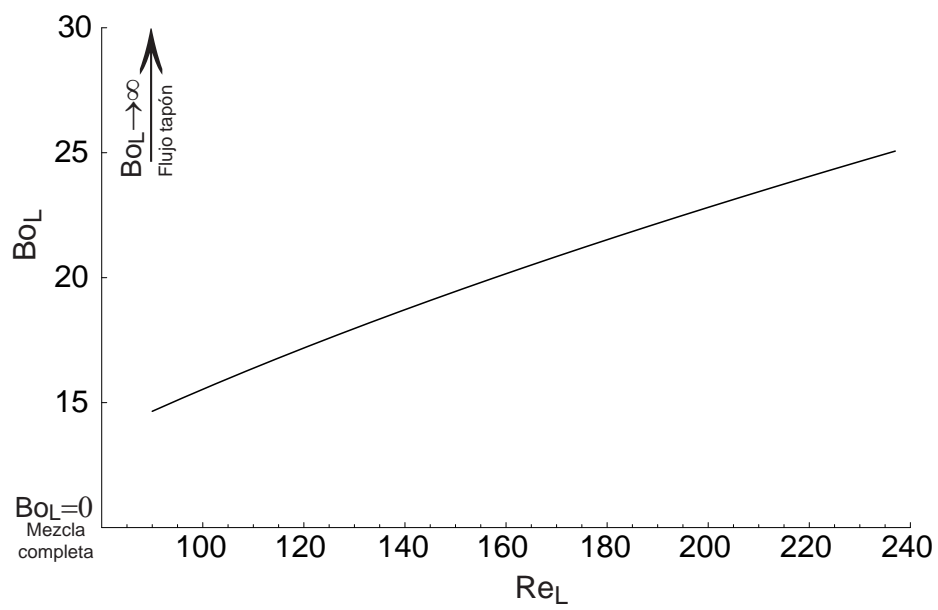
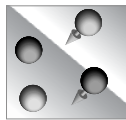


Figura 1.7: Variación de Bo_L con Re_L .



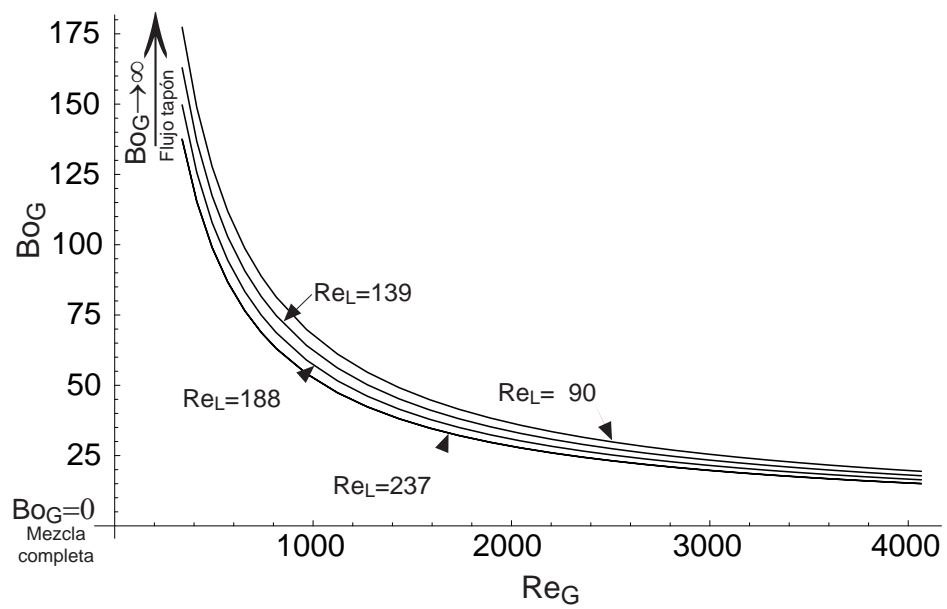


Figura 1.8: Variación de Bo_G con Re_G a diversos valores de Re_L .

Las grandes tempestades son para los grandes navíos.

Nikos Kazantzakis

2

Descripción del modelo

En este capítulo se describe el desarrollo del modelo de dispersión propuesto en este trabajo. También se muestra una formulación generalizada para un segmento de no-equilibrio, además del procedimiento mediante el cual el modelo de dispersión se acopla para simular la presencia de flujo no-ideal dentro de los segmentos que modelan una columna empacada.

2.1. Modelo basado en segmentos de no-equilibrio

Un segmento de no-equilibrio se esquematiza en la Figura 2.1. A diferencia de la etapa en equilibrio, en un segmento de no-equilibrio no se supone que las corrientes efluentes están en equilibrio termodinámico. Aquí existe un balance de energía y de materia para la fase vapor y la fase líquida independientes uno del otro. La forma como ambos balances se conectan es mediante las relaciones de transporte de masa y energía. Los balances de materia son los siguientes

$$M_{i,j}^V = (1 + S_j^V) V_j y_{i,j} - V_{j+1} y_{i,j+1} - f_{i,j}^V + \mathcal{N}_{i,j}^V - \mathfrak{N}_{i,j}^V \quad (2.1)$$

$$M_{i,j}^L = (1 + S_j^L) L_j x_{i,j} - L_{j-1} x_{i,j-1} - f_{i,j}^L - \mathcal{N}_{i,j}^L - \mathfrak{N}_{i,j}^L \quad (2.2)$$

donde $\mathcal{N}_{i,j}^V$ y $\mathcal{N}_{i,j}^L$ representan la masa transferida a través de la interfaz. Esta puede definirse de la siguiente forma [12]

$$\mathcal{N}_{ij}^V = \int N_{ij}^V da_j \quad (2.3)$$

$$\mathcal{N}_{ij}^L = \int N_{ij}^L da_j \quad (2.4)$$

donde N_{ij}^V y N_{ij}^L son los fluxes molares del componente i en un punto particular en la dispersión de las dos fases y da es la área de la interfaz a través de la cual el flux pasa.

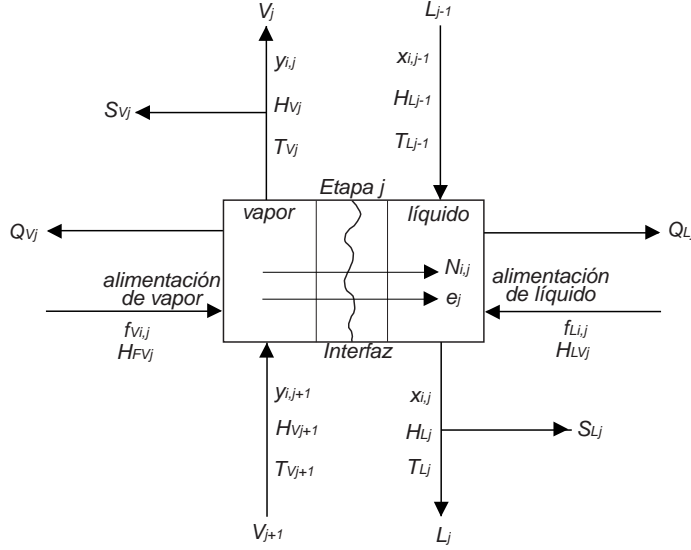


Figura 2.1: Esquema de un segmento de no-equilibrio.

Adicionalmente, $\mathfrak{N}_{i,j}^V$ y $\mathfrak{N}_{i,j}^L$ representan los moles producidos por reacciones homogéneas en el seno de la fase, tal como se establece en la ecuación 1.78. Es importante notar –como se observa en la Figura 2.1– que se toma como positivo el transporte de la fase vapor hacia la fase líquida. A diferencia del trabajo original de Krishnamurty [3], tanto los flujos totales como las fracciones mol se toman como variables. Si se suma sobre los C elementos que constituyen a la mezcla se tiene el balance global de masa por segmento

$$M_j^V = (1 + S_j^V) V_j - V_{j+1} - F_j^V + \mathcal{N}_{t,j}^V - \mathfrak{N}_{t,j}^V \quad (2.5)$$

$$M_j^L = (1 + S_j^L) L_j - L_{j-1} - F_j^L - \mathcal{N}_{t,j}^L - \mathfrak{N}_{t,j}^L \quad (2.6)$$

donde

$$\mathcal{N}_{t,j} = \sum_{i=1}^C \mathcal{N}_{i,j} \quad (2.7)$$

$$\mathfrak{N}_{t,j} = \sum_{i=1}^C \mathfrak{N}_{i,j} \quad (2.8)$$

los balances de energía son los siguientes

$$E_j^V = (1 + S_j^V) V_j H_j^V - V_{j+1} H_{j+1}^V - F_j^V H_j^{FV} + Q_j^V + \mathcal{E}_j^V \quad (2.9)$$

$$E_j^L = (1 + S_j^L) L_j H_j^L - L_{j-1} H_{j-1}^L - F_j^L H_j^{FL} + Q_j^L - \mathcal{E}_j^L \quad (2.10)$$

donde \mathcal{E}_j^V y \mathcal{E}_j^L corresponden a la energía transferida a través de la interfaz, mismos que pueden ser definidos de la siguiente forma

$$\mathcal{E}_j^V = \int E_j^V da_j \quad (2.11)$$

$$\mathcal{E}_j^L = \int E_j^L da_j \quad (2.12)$$

donde E_j es el flux de energía en un punto particular de la dispersión. Como en la Sección 1.9, no se incluye un término extra por energía producida en la reacción, ya que se emplean entalpías molares parciales. Se considera por simplicidad que la presión en el segmento está definida y es constante, pero puede incluirse para calcular la caída de presión en el segmento [5].

2.2. Relaciones de transporte

Para modelar el transporte de masa se hace uso de la formulación de Maxwell–Stefan, descrita en la Sección 1.5. El transporte a través de la interfaz se basa en la teoría de la película y se esquematiza en la Figura 2.2. Las ecuaciones que describen el proceso son

$$\frac{y_i}{RT} \frac{\partial \mu_i^V}{\partial \eta} = \sum_{j=1}^C \frac{y_i N_j^V - y_j N_i^V}{c_t^V \kappa_{i,j}^V} \quad (2.13)$$

$$\frac{x_i}{RT} \frac{\partial \mu_i^L}{\partial \eta} = \sum_{j=1}^C \frac{x_i N_j^L - x_j N_i^L}{c_t^L \kappa_{i,j}^L} \quad (2.14)$$

donde R es la constante de los gases ideales, μ_i^V y μ_i^L son los potenciales químicos obtenidos a partir de la termodinámica, c_t^V y c_t^L las concentraciones totales, $\kappa_{i,j}^V$ y $\kappa_{i,j}^L$ los coeficientes de transferencia de masa de los pares binarios y η es una distancia adimensional a lo largo de la película. Esta distancia adimensional aparece al introducir el coeficiente de transferencia de masa en lugar de la difusividad de Maxwell–Stefan en una película de espesor desconocido. Si existen reacciones químicas en la película

$$\frac{\partial N_i^V}{\partial \eta} = \mathfrak{N}_i^{PV} \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial N_i^L}{\partial \eta} = \mathfrak{N}_i^{PL} \quad (2.16)$$

si no hay reacciones químicas en la región de la interfaz

$$\frac{\partial N_i^V}{\partial \eta} = 0 \quad (2.17)$$

$$\frac{\partial N_i^L}{\partial \eta} = 0 \quad (2.18)$$

donde \mathfrak{N}_i^{PV} y \mathfrak{N}_i^{PL} son los moles producidos en la película tanto de vapor como de líquido respectivamente, definidos en la ecuación 1.78. Si en el sistema no hay reacciones químicas

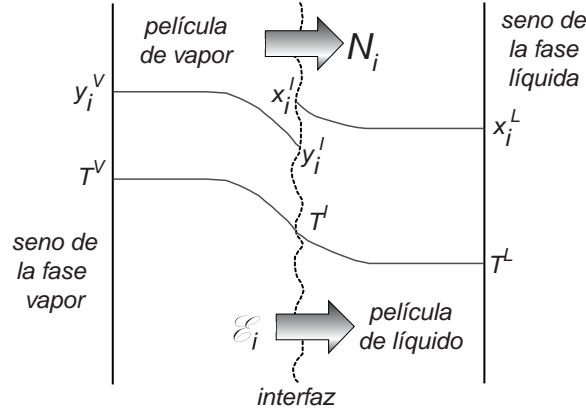


Figura 2.2: Esquema de la interfaz vapor-líquido.

se pueden hacer las simplificaciones descritas más adelante. En el caso de sistemas reactivos, las ecuaciones de la película deben resolverse de forma numérica [24, 25] a menos que se tenga una solución analítica la cual existe sólo para casos muy sencillos. El balance de energía para el transporte a través de la interfaz se escribe de la siguiente forma [9]

$$E_j^V = -h_j^V \frac{\partial T^V}{\partial \eta} + \sum_{i=1}^C N_{i,j}^V H_{i,j}^V \quad (2.19)$$

$$E_j^L = -h_j^L \frac{\partial T^L}{\partial \eta} + \sum_{i=1}^C N_{i,j}^L H_{i,j}^L \quad (2.20)$$

por continuidad se establece que

$$\frac{\partial E_j^V}{\partial \eta} = 0 \quad (2.21)$$

$$\frac{\partial E_j^L}{\partial \eta} = 0 \quad (2.22)$$

no existe un término extra de generación por efecto de reacciones químicas, ya que se emplean entalpías molares parciales [25].

Descripción de la interfaz

La interfaz se supone continua, estática e inerte [13]. Por estas razones

$$M_{i,j}^I = N_{i,j}^{IV} - N_{i,j}^{IL} = 0 \quad (2.23)$$

$$E_j^I = \mathcal{E}_j^{IV} - \mathcal{E}_j^{IL} = 0 \quad (2.24)$$

además en ambos lados de la interfaz por continuidad

$$\mu_i^V = \mu_i^L \quad (2.25)$$

por lo que existe equilibrio termodinámico de fases

$$Q_{i,j}^I = K_{i,j} x_{i,j}^I - y_{i,j}^I \quad (2.26)$$

debe cumplirse también que la suma de las fracciones sea igual a la unidad.

$$S_j^{LI} = \sum_{i=1}^C x_i^I - 1 = 0 \quad (2.27)$$

$$S_j^{VI} = \sum_{i=1}^C y_i^I - 1 = 0 \quad (2.28)$$

2.3. Solución a modelos basados en segmentos de no-equilibrio

La solución de las ecuaciones para unidades compuestas por segmentos de no-equilibrio se lleva a cabo de forma similar a como se hizo con las etapas de equilibrio en la Sección 1.10, sólo que en este caso se tiene un conjunto diferente de ecuaciones. Es importante notar que si la unidad a resolver tiene condensador y/o rehervidor, sus funciones corresponden a las mismas que se tenían en el caso de las etapas de equilibrio de la Sección 1.13.

2.3.1. Análisis de grados de libertad para sistemas sin reacción química

Por cada segmento de no-equilibrio existen $6c + 7$ incógnitas [12]

- los flujos de líquido ($V_j, L_j; 2$)
- las composiciones de líquido y vapor ($x_{i,j}, y_{i,j}; 2C$)
- las temperaturas de vapor y líquido ($T_j^V, T_j^L; 2$)
- las composiciones en la interfaz ($y_{i,j}^I, x_{i,j}^I; 2C$)
- la temperatura de la interfaz ($T_j^I; 1$)
- velocidades de transferencia de masa ($\mathcal{N}_{i,j}^V, \mathcal{N}_{i,j}^L; 2C$)
- velocidades de transferencia de calor ($\mathcal{E}_j^V, \mathcal{E}_j^L; 2$)

las $6c + 7$ ecuaciones de cada segmento de no-equilibrio j son

- los balances de materia para la fase vapor ($M_{i,j}^V, M_j^V; C + 1$)

- los balances de materia para la fase líquida $(M_{i,j}^L, M_j^L; C + 1)$
- los balances de materia en la interfaz $(M_{i,j}^I; C)$
- los balances de energía $(E_j^V, E_j^L, E_j^I; 3)$
- la relaciones de transporte de masa $(2C - 2)$
- la relaciones de transporte de energía (2)
- las sumatorias de las fracciones mol en la interfaz $(S_j^{VI}, S_j^{LI}; 2)$
- las relaciones de equilibrio en la interfaz $(Q_{i,j}^I; C)$.

2.3.2. Simplificaciones para sistemas sin reacción química

Siguiendo con lo establecido en las Ecs. 2.17 y 2.18, y en concordancia con la Ec. 2.23, para sistemas sin reacciones químicas

$$\mathcal{T}_{i,j} = \mathcal{N}_{i,j}^V - \mathcal{N}_{i,j}^L = 0 \quad (2.29)$$

lo cual produce un solo conjunto de valores del vector $\mathcal{N}_{i,j}$ de tal manera que

$$\mathcal{N}_{i,j} = \mathcal{N}_{i,j}^V = \mathcal{N}_{i,j}^L \quad (2.30)$$

con lo que se producen dos nuevas ecuaciones

$$\mathcal{T}_{i,j}^V = \mathcal{N}_{i,j} - \mathcal{N}_{i,j}^V = 0 \quad (2.31)$$

$$\mathcal{T}_{i,j}^L = \mathcal{N}_{i,j} - \mathcal{N}_{i,j}^L = 0 \quad (2.32)$$

que deben resolverse. Si se parte de un razonamiento similar para el transporte de energía, se tiene una forma práctica para el balance de energía en la interfaz, mediante el cual se eliminan \mathcal{E}_j^V y \mathcal{E}_j^L de la lista de variables

$$\mathcal{T}_j^I = \mathcal{E}_j^V - \mathcal{E}_j^L = 0 \quad (2.33)$$

donde \mathcal{E}_j^V y \mathcal{E}_j^L se definen por las siguientes ecuaciones

$$\mathcal{E}_j^V = h^V a_j (T^V - T^I) + \sum_{i=1}^C N_{i,j}^V \overline{H}_{i,j}^V \quad (2.34)$$

$$\mathcal{E}_j^L = h^L a_j (T^I - T^L) + \sum_{i=1}^C N_{i,j}^L \overline{H}_{i,j}^L \quad (2.35)$$

aquí a_j es la área de la interfaz. Los fluxes de masa se calculan tomando en cuenta el aporte molecular y convectivo

$$N_{i,j}^V = J_{i,j}^V + y_{i,j} N_{t,j}^V \quad (2.36)$$

$$N_{i,j}^L = J_{i,j}^L + y_{i,j} N_{t,j}^L \quad (2.37)$$

el aporte molecular se calcula mediante la forma matricial de las ecuaciones de Maxwell–Stefan, descrita en la Sección 1.6

$$(J^V) = c_t^V [k^V] (\overline{y^V - y^I}) \quad (2.38)$$

$$(J^L) = c_t^L [k^L] (\overline{x^I - x^L}) \quad (2.39)$$

donde $(\overline{y^V - y^I})$ y $(\overline{x^I - x^L})$ son los valores promedio de las fracciones mol entre la interfaz y el seno de la fase. El sistema se modela empleando el modelo de la doble película [26]. Las matrices de coeficientes de transferencia de masa se definen por la siguiente ecuación matricial

$$[k^F] = [R^F]^{-1} [\Gamma^F] \quad (2.40)$$

donde F representa la fase en cuestión y $[\Gamma^F]$ es la matriz de factores termodinámicos definida en la Sección 1.5. Los elementos de la matriz de *velocidades* $[R^F]$, que es de orden $C - 1$, se definen por las siguientes relaciones, análogas [12] a las presentadas en la Sección 1.8.3

$$R_{i,i}^F = \frac{z_i}{k_{i,C}^F} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^C \frac{z_k}{k_{i,k}^F} \quad (2.41)$$

$$R_{i,j}^F = -z_i \left(\frac{1}{k_{i,j}^F} - \frac{1}{k_{i,C}^F} \right) \quad (2.42)$$

donde $k_{i,j}^F$ son los coeficientes de transferencia de los pares binarios calculados mediante modelos empíricos. En este caso es posible no llevar a cabo la corrección de los coeficientes de transferencia de masa por flux alto tal como se recomienda en la literatura [10] donde la corrección se ignora en la destilación. Una suposición semejante puede hacerse para la absorción, donde la masa transferida en sistemas sin reacciones químicas es baja. Las difusividades de los pares binarios se calculan por los medios pertinentes mostrados en la Sección A.1.1. La cantidad de masa *total* transferida se obtiene multiplicando J_j por el área disponible para la transferencia de masa

$$(\mathcal{J}_j^V) = c_{t,j}^V [k_j^V] a_j (\overline{y^V - y^I}) \quad (2.43)$$

$$(\mathcal{J}_j^L) = c_{t,j}^L [k_j^L] a_j (\overline{x^I - x^L}) \quad (2.44)$$

si se emplea la matriz de enlace para la conversión J–N se tienen las siguientes expresiones

$$(\mathcal{N}^V) = c_t^V [\beta^V] [k^V] a_j (\overline{y^V - y^I}) \quad (2.45)$$

$$(\mathcal{N}^L) = c_t^L [\beta^L] [k^L] a_j (\overline{x^I - x^L}) \quad (2.46)$$

donde los elementos de la matriz $[\beta^F]$ se calculan tal como se indicó en la Sección 1.7. En todos los casos se ha omitido la corrección por flux alto en los coeficientes de transferencia de

masa y calor. Para sistemas no reactivos, las $5c + 5$ funciones e incógnitas son las siguientes para cada segmento de no-equilibrio

$$(\mathbf{F})_j = (M_j^V, M_{1,j}^V, \dots, M_{C,j}^V, E_j^V, T_{1,j}^V, \dots, T_{C-1,j}^V, S_j^{VI}, Q_{1,j}^I, \dots, Q_{C,j}^I, \\ , E_j^I, M_j^L, M_{1,j}^L, \dots, M_{C,j}^L, E_j^L, T_{1,j}^L, \dots, T_{C-1,j}^L, S_j^{LI}) \quad (2.47)$$

$$(\mathbf{X})_j = (V_j, y_{1,j}, \dots, y_{C,j}, T_j^V, y_{1,j}^I, \dots, y_{C,j}^I, x_{1,j}^I, \dots, x_{C,j}^I, T_j^I \\ , L_j, x_{1,j}, \dots, x_{C,j}, T_j^L, \mathcal{N}_{1,j}, \mathcal{N}_{C,j}) \quad (2.48)$$

2.3.3. Solución para sistemas reactivos

En la solución de unidades de separación donde se presenten reacciones químicas, debe cambiarse el procedimiento de solución de las ecuaciones que modelan la región de la interfaz, sólo si las reacciones ocurren ahí. Para ello deben resolverse en forma simultánea las Ecs. 2.13, 2.14, 2.15, 2.16, 2.19, 2.20, 2.21 y 2.22 para las fases respectivas. En caso de que la reacción ocurra sólo en la región de la interfaz de una fase, se resuelve esta de la forma indicada anteriormente y la otra fase se resuelve con la forma descrita en la Sección 2.3.2. La solución del sistema de ecuaciones diferenciales se puede llevar a cabo en forma numérica mediante un método de diferencias finitas [25] o mediante métodos para valores iniciales, recordando que el problema a resolver involucra valores en la frontera. Si las reacciones son homogéneas y no ocurren de forma significativa en la región de la interfaz, la solución es tal como se describe en las secciones anteriores sin ninguna modificación, sólo es necesario añadir el término reactivo.

2.3.4. Modelación de columnas con platos y empaques

Mediante segmentos de no-equilibrio es posible simular columnas de platos y columnas empacadas, a pesar de que ambos dispositivos de contacto representan realidades físicas diferentes. En el caso de platos, un segmento de no-equilibrio sirve para modelar un plato. Como se mencionó, el condensador y el rehovidor se modelan como etapas de equilibrio, esto por simplicidad ya que existe la posibilidad de modelar estas unidades también como segmentos de no-equilibrio [3, 12]. El caso de las columnas empacadas es diferente, ya que estas se modelan mediante *contactores apilados*, dicho de una forma coloquial, se divide la altura del empaque en un número discreto de *rebanadas* donde cada una de ellas se modela mediante un segmento de no-equilibrio. Así, el modelo basado en segmentos de no-equilibrio puede emplearse en la simulación de estos dos tipos de contactores. Como nota final, se puede decir que la diferencia real entre un plato y una sección de empaque estriba en las ecuaciones empleadas para modelar el transporte de masa y energía en la región de la interfaz.

2.4. Inclusión del efecto de la dispersión axial

En esta sección se describen los procedimientos mediante los cuales puede modelarse la presencia de flujo tapón y de flujo disperso en una columna empacada. Los primeros intentos por describir perfiles de concentración dentro de los segmentos de no-equilibrio son

atribuidos a Krishnamurty [3], quien establece que para los casos resueltos por él, $\tilde{y}_{i,j}$ se calcula con la siguiente relación

$$\tilde{y}_{i,j} = \frac{1}{2} (y_{i,j} + y_{i,j+1}) \quad (2.49)$$

que es el promedio aritmético de las fracciones mol de las corrientes que entran y salen del segmento, de esta forma se tiene un perfil lineal de concentraciones en la fase vapor y se considera que el líquido está bien mezclado. Para platos Powers [27] sugiere la siguiente relación

$$\tilde{y}_{i,j} = \frac{(y_{i,j} + (2N - 1) y_{i,j+1})}{2N} \quad (2.50)$$

donde N es el número de platos en la columna.

2.4.1. Flujo tapón

Para incorporar el efecto de la dispersión axial en la separación, se considera la situación mostrada en la Figura 2.3. Mediante un balance de materia en un elemento de espesor dz tenemos para la fase vapor como para la fase líquida [10]

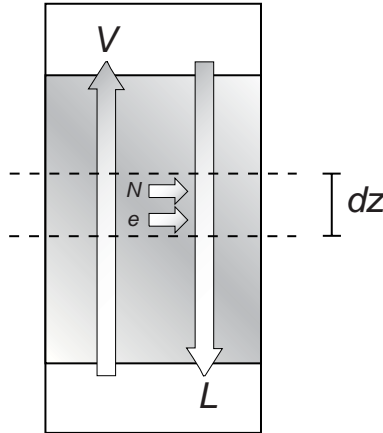


Figura 2.3: Balance diferencial de materia sobre un elemento de espesor dz en una columna empacada.

$$v_i \Big|_z = v_i \Big|_{z+\Delta z} + N_i^V a' A_c \Delta z \quad (2.51)$$

$$l_i \Big|_z = l_i \Big|_{z+\Delta z} + N_i^L a' A_c \Delta z \quad (2.52)$$

las expresiones anteriores pueden escribirse de la siguiente forma diferencial

$$\frac{dv_i}{dz} = -N_i^V a' A_c \quad (2.53)$$

$$\frac{dl_i}{dz} = -N_i^L a' A_c \quad (2.54)$$

si se suman las C Ecs. 2.53 y 2.54 se obtiene

$$\frac{dV}{dz} = -N_t^V a' A_c \quad (2.55)$$

$$\frac{dL}{dz} = -N_t^L a' A_c \quad (2.56)$$

se dispone de las siguientes definiciones para el flux molar a un marco fijo y a un marco móvil

$$N_i^V = J_i^V + N_t^V y_i \quad (2.57)$$

$$N_i^L = J_i^L + N_t^L x_i \quad (2.58)$$

$$(J^V) = c_t^V [k_V] (y^V - y^I) \quad (2.59)$$

$$(J^L) = c_t^L [k_L] (x^I - x^L) \quad (2.60)$$

al sustituir $v_i = V y_i$ en la Ec. 2.53 y combinarla con la Ec. 2.57

$$V \frac{dy_i}{dz} + y_i \frac{dV}{dz} = -J_i^V a' A_c - y_i N_t^V a' A_c \quad (2.61)$$

o bien

$$V \frac{dy_i}{dz} = -J_i^V a' A_c - y_i \left(N_t^V a' A_c + \frac{dV}{dz} \right) \quad (2.62)$$

en vista de lo planteado en la Ec. 2.55

$$V \frac{dy_i}{dz} = -J_i^V a' A_c \quad (2.63)$$

la cual se puede generalizar para los C componentes de una mezcla

$$V \frac{d(y)}{dz} = - (J^V) a' A_c \quad (2.64)$$

si adicionalmente se sustituye la Ec. 2.59

$$V \frac{d(y)}{dz} = -C_t^V [k_V] (y^V - y^I) a' A_c \quad (2.65)$$

si se define $(Y) = (y^V) - (y^I)$, la ecuación anterior es una ecuación diferencial ordinaria de variables separables, donde se ha supuesto que los coeficientes de transferencia de masa son constantes dentro de la sección empacada

$$\frac{d(Y)}{(Y)} = - \frac{C_t^V [k_V] a' A_c}{V} dh \quad (2.66)$$

si se integra entre $h = 0$ y h y entre $(Y) = (Y)_{\text{ent}}$ y (Y) tenemos

$$(Y) = \exp \left[-\frac{C_t^V [k_V] a' A_c}{V} h \right] (Y)_{\text{ent}} \quad (2.67)$$

para simplificar este último resultado, se hace uso de la definición de unidades de transferencia individuales [12] para ambas fases

$$[N^V] = \frac{[k_V] a' H}{u_V} \quad (2.68)$$

$$[N^L] = \frac{[k_L] a' H}{u_L} \quad (2.69)$$

las velocidades superficiales son

$$u_V = \frac{V}{c_t^V A_c} \quad (2.70)$$

$$u_L = \frac{L}{c_t^L A_c} \quad (2.71)$$

$$(2.72)$$

si definimos a la posición adimensional $\xi = \frac{h}{H}$ tenemos

$$(Y) = \exp \left[-\frac{[k_V] a' H}{u_V} \right] (Y)_{\text{ent}} \quad (2.73)$$

$$= \exp \left[-\xi \frac{[k_V] a' h}{u_V} \right] (Y)_{\text{ent}} \quad (2.74)$$

$$= \exp [-\xi N^V] (Y)_{\text{ent}} \quad (2.75)$$

la composición de la salida se calcula cuando $\xi = 1$

$$(Y)_{\text{sal}} = \exp [-N^V] (Y)_{\text{ent}} \quad (2.76)$$

el flux promedio respecto a un marco móvil se calcula a partir de la siguiente expresión

$$(\tilde{J}^V) = c_t^V [k^V] (\tilde{Y}) \quad (2.77)$$

donde (\tilde{Y}) se calcula como sigue

$$\begin{aligned} (\tilde{Y}) &= \int_0^1 (Y(\xi)) d\xi \\ &= [\exp [-N^V] - [I]] [-N^V]^{-1} (Y)_{\text{ent}} \\ &= \Omega [-N^V] (Y)_{\text{sal}} \end{aligned} \quad (2.78)$$

la función Ω se define de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \Omega [M] &= [\exp [M] - [I]] [M]^{-1} [\exp [M]]^{-1} \\ &= [\exp [-M] - [I]] [-M]^{-1} \end{aligned} \quad (2.79)$$

con esto, el flux promedio respecto a un marco fijo puede calcularse

$$\begin{aligned} \left(\tilde{N}^V \right) &= \left(\tilde{J}^V \right) a' A_c + \tilde{N}_t \left(\tilde{y}^V \right) \\ &= \left(\tilde{J}^V \right) a' A_c + \tilde{N}_t \left(\left(\tilde{y}^V \right) - (Y) \right) \end{aligned} \quad (2.80)$$

es importante notar que en la Ec. 2.78, el valor promedio de la diferencia entre la interfaz y la fase está dado por la diferencia a la salida multiplicada por el factor $\Omega [-N^V]$. Para el cálculo de la función $\Omega [M]$ es necesario obtener el exponencial de una matriz. Esto se hace mediante el teorema de Sylvester descrito en la Sección C.2

2.4.2. Flujo disperso

En esta sección se describe el modelo de dispersión desarrollado en este trabajo. Para simular la presencia de flujo disperso en la columna se parte de la siguiente ecuación, obtenida de un balance diferencial de materia análogo al de la Figura 1.6 y válida para sistemas multicomponente en la fase líquida

$$D_{ex}^L \frac{\partial^2 (C)}{\partial z^2} - v_x \frac{\partial (C)}{\partial z} - [k^L] a' (C) = 0 \quad (2.81)$$

donde (C) es el vector que contiene la diferencia de concentraciones entre la fase y la interfaz. Se supone que el coeficiente de dispersión, D_{ex}^L , es único para la mezcla. Si definimos a la velocidad como $v_x = \frac{L}{c_t^L A_c}$ y consideramos que la concentración total es constante

$$D_{ex}^L c_t^L \frac{\partial^2 (X)}{\partial z^2} - \frac{L}{A_c} \frac{\partial (X)}{\partial z} - c_t^L [k^L] a' (X) = 0 \quad (2.82)$$

al multiplicar la ecuación anterior por $\frac{A_c}{L}$ tenemos

$$\frac{D_{ex}^L c_t^L A_c}{L} \frac{\partial^2 (X)}{\partial z^2} - \frac{\partial (X)}{\partial z} - \frac{c_t^L [k^L] a' A_c}{L} (X) = 0 \quad (2.83)$$

definimos nuevamente una posición adimensional $\xi = \frac{z}{H}$, misma que sustituimos en la ecuación anterior

$$\frac{D_{ex}^L c_t^L A_c}{LH} \frac{\partial^2 (X)}{\partial \xi^2} - \frac{\partial (X)}{\partial \xi} - \frac{c_t^L [k^L] a' A_c H}{L} (X) = 0 \quad (2.84)$$

donde identificamos la definición de Bo y de los números de transferencia individuales

$$Bo_x = \frac{LH}{D_{ex}^L c_t^L A_c} \quad (2.85)$$

$$[N^L] = \frac{c_t^L [k^L] a' A_c H}{L} \quad (2.86)$$

con lo que se tiene la ecuación diferencial para la dispersión

$$\frac{1}{Bo_x} \frac{\partial^2 (X)}{\partial \xi^2} - \frac{\partial (X)}{\partial \xi} - [N^L] (X) = 0 \quad (2.87)$$

al definir $A = \frac{1}{\text{Bo}_x}$ se tiene

$$A \frac{\partial^2 (X)}{\partial \xi^2} - \frac{\partial (X)}{\partial \xi} - [\text{N}^L] (X) = 0 \quad (2.88)$$

que es una ecuación diferencial ordinaria de segundo grado homogénea cuya solución tiene la forma $y = c_1 e^{m_1 x} + c_2 e^{m_2 x}$. Es importante mencionar que para la solución de la ecuación diferencial se ha supuesto que los coeficientes de transferencia de masa y las composiciones en la interfaz son constantes dentro del segmento. Con el fin de simplificar la solución se hacen las siguientes sustituciones [10]

$$a = \frac{1}{2A} \quad (2.89)$$

$$[b] = a \left[\frac{2}{a} [\text{N}^L] + [I] \right]^{1/2} \quad (2.90)$$

la ecuación diferencial está sujeta a los siguientes valores de frontera

$$\text{en } \xi = 1 \quad \frac{\partial (X)}{\partial \xi} = 0 \quad (2.91)$$

$$\text{en } \xi = 1 \quad (X) = (X)_{\text{sal}} \quad (2.92)$$

la solución correspondiente de la ecuación diferencial es la siguiente

$$(X) = \left[[a [I] + [b]] e^{[a[I]-[b]](\xi-1)} - [a [I] - [b]] e^{[a[I]+[b]](\xi-1)} \right] [b]^{-1} \frac{(X)_{\text{sal}}}{2} \quad (2.93)$$

para simplificar la ecuación anterior se definen los siguientes términos

$$[p] = a [I] + [b] \quad (2.94)$$

$$[m] = a [I] - [b] \quad (2.95)$$

por lo que

$$(X) = [[p] \exp [m] (\xi - 1) - [m] \exp [p] (\xi - 1)] [b]^{-1} \frac{(X)_{\text{sal}}}{2} \quad (2.96)$$

para calcular la diferencia promedio de composiciones a lo largo del segmento, se evalúa la integral de la ecuación anterior para ξ entre $[1, 0]$

$$(\tilde{X}) = \left[[p] [[I] - \exp [-m]] [m]^{-1} - [m] [[I] - \exp [-p]] [p]^{-1} \right] [b]^{-1} \frac{(X)_{\text{sal}}}{2} \quad (2.97)$$

la siguiente ecuación se obtiene a partir de la igualdad $\frac{e^{-x}-1}{-x} = \frac{e^x-1}{xe^x}$

$$\begin{aligned} (\tilde{X}) &= \left[[p] [\exp [m] - [I]] [m]^{-1} [\exp [m]]^{-1} - [m] [\exp [p] - [I]] [p]^{-1} [\exp [p]]^{-1} \right] \\ &\quad [b]^{-1} \frac{(X)_{\text{sal}}}{2} \end{aligned} \quad (2.98)$$

donde se reconoce la función Ω definida en la Ec. 2.79, así

$$\left(\tilde{X}\right) = [[p] \Omega [m] - [m] \Omega [p]] [b]^{-1} \frac{(X)_{\text{sal}}}{2} \quad (2.99)$$

se puede hacer una deducción similar para modelar la dispersión en la fase vapor. Para la aplicación del modelo de dispersión antes descrito, es necesario calcular la raíz cuadrada y el exponencial de varias matrices. Esto se lleva a cabo con el teorema de Sylvester descrito en la Sección C.2

2.4.3. Inclusión del efecto de la dispersión axial en sistemas no reactivos

De acuerdo con las Ecs. 2.38 y 2.39, la existencia de un patrón de flujo puede tomarse en cuenta al calcular el valor de las diferencias *promedio* entre la fase y la interfaz. Empleando una notación generalizada podemos decir que

$$\left(\overline{y^V - y^I}\right) = [\Phi^V] (y^V - y^I) \quad (2.100)$$

$$\left(\overline{x^I - x^L}\right) = [\Phi^L] (x^I - x^L) \quad (2.101)$$

si se cumple que

$$[\Phi^V] = [I] \quad (2.102)$$

$$[\Phi^L] = [I] \quad (2.103)$$

se tiene mezcla completa [28]. En el caso de flujo tapón

$$[\Phi^V] = \Omega [-N^V] \quad (2.104)$$

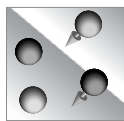
$$[\Phi^L] = \Omega [-N^L] \quad (2.105)$$

las funciones $\Omega [M]$ se definen en la Sección 2.4. En el caso de flujo disperso

$$[\Phi^V] = \frac{1}{2} [[p^V] \Omega [m^V] - [m^V] \Omega [p^V]] [b^V]^{-1} \quad (2.106)$$

$$[\Phi^L] = \frac{1}{2} [[p^L] \Omega [m^L] - [m^L] \Omega [p^L]] [b^L]^{-1} \quad (2.107)$$

se puede demostrar que el factor de corrección $[\Phi^F]$ para flujo disperso degenera en $\Omega [-N^F]$ cuando $Bo \rightarrow \infty$ y en $[I]$ cuando $Bo \rightarrow 0$. Esta demostración se llevó a cabo de forma numérica, calculando las correcciones a Bo muy grandes o muy pequeños, tal como se muestra en la Sección 4.1. Las correcciones aquí descritas no modifican el esquema de solución mostrado en las secciones anteriores para unidades compuestas por segmentos de no-equilibrio.



Soñar es ver la vida de otro modo y es olvidar un poco lo que es. Un sueño es casi nada y más que todo: más que todo al soñarlo... casi nada después.

José Ángel Buesa

3

Modelación de la absorción de gases

En este capítulo se presenta una aplicación práctica de las ecuaciones descritas en el Capítulo 2 correspondientes a los segmentos de no-equilibrio (Sección 2.1) y de los conceptos de flujo tapón y flujo disperso (Sección 2.4). Aquí se propone modelar la absorción física de gases en líquidos, para lo cual se hacen algunas simplificaciones descritas en las secciones siguientes.

3.1. Simplificaciones para absorción no reactiva de gases

Para modelar la absorción sin reacción química de gases mediante segmentos de no-equilibrio se proponen las siguientes simplificaciones:

- No hay reacciones químicas en el seno de la fase por lo que todos los $\mathfrak{N}_{t,j}^V$ y $\mathfrak{N}_{t,j}^L$ son cero, también se supone que no hay reacciones químicas en la región de la interfaz.
- No existen alimentaciones intermedias en la columna salvo las terminales, por ello todos los F_j , S_j^V y S_j^L son iguales a cero.
- No existe adición de calor en ningún punto de la columna, por ello todos los Q_j son cero.
- Dado que la absorción sin reacción química es una operación *prácticamente* isotérmica donde la masa transferida es baja, puede suponerse que los efectos térmicos no son importantes con lo que el balance de energía puede ignorarse; se tiene la siguiente relación implícita $T = T^V = T^L = T^I$ y se supone que existe un perfil lineal de temperaturas en la columna.
- Las concentraciones de los gases absorbidos son de un orden de magnitud tal que es válida la ley de Henry por ello se supone que el sistema es ideal desde el punto de

vista termodinámico, así $[\Gamma] = [I]$ tal como se describe en la Sección 1.5, por lo que no hay corrección por efecto de la no idealidad.

3.1.1. Funciones y variables para el absorbedor de no-equilibrio

Las funciones que deben resolverse para modelar el absorbedor son las siguientes. Para la fase vapor

$$M_j^V = V_j - V_{j+1} + \mathcal{N}_{t,j} = 0 \quad (3.1)$$

$$M_{i,j}^V = V_j y_{i,j} - V_{j+1} y_{i,j+1} + \mathcal{N}_{i,j} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (3.2)$$

$$\mathcal{T}_{i,j}^V = \mathcal{N}_{i,j} - \mathcal{N}_{i,j}^V = 0 \quad i = 1, 2, \dots, C - 1 \quad (3.3)$$

para la interfaz

$$Q_{i,j}^I = K_{i,j} x_{i,j}^I - y_{i,j}^I = 0 \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (3.4)$$

$$S_j^{IV} = \sum_{i=1}^C y_i^I - 1 = 0 \quad (3.5)$$

$$S_j^{IL} = \sum_{i=1}^C x_i^I - 1 = 0 \quad (3.6)$$

para la fase líquida

$$M_j^L = L_j - L_{j-1} - \mathcal{N}_{t,j} = 0 \quad (3.7)$$

$$M_{i,j}^L = L_j x_{i,j} - L_{j-1} x_{i,j-1} - \mathcal{N}_{i,j} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (3.8)$$

$$\mathcal{T}_{i,j}^L = \mathcal{N}_{i,j} - \mathcal{N}_{i,j}^L = 0 \quad i = 1, 2, \dots, C - 1 \quad (3.9)$$

donde

$$\mathcal{N}_{t,j} = \sum_{i=1}^C \mathcal{N}_{i,j} \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (3.10)$$

con lo que se tienen $5C + 2$ ecuaciones con $5C + 2$ variables. Generalmente un absorbedor está totalmente especificado si se proporcionan los siguientes datos:

- Flujo total de líquido alimentado.
- Flujo total de gas alimentado.
- Composición del líquido alimentado.
- Composición del gas alimentado.

Al final cuando se tiene la solución, estos valores especificados deben conservarse. Esto se logra añadiendo a la columna dos segmentos terminales que tienen el único fin de hacer

cumplir las especificaciones; así para este primer segmento se tienen las siguientes funciones

$$\begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \vdots \\ f_{C+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_1 - L_{1,\text{esp}} \\ L_1 x_{1,1} - L_{\text{esp}} x_{1,\text{esp}} \\ \vdots \\ L_1 x_{C,1} - L_{\text{esp}} x_{C,\text{esp}} \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

para el último segmento

$$\begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \\ \vdots \\ g_{C+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_N - V_{N,\text{esp}} \\ V_N y_{1,N} - V_{\text{esp}} y_{1,\text{esp}} \\ \vdots \\ V_N y_{C,N} - V_{\text{esp}} y_{C,\text{esp}} \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

donde las variables del primer segmento son

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{C+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_1 \\ x_{1,1} \\ \vdots \\ x_{C,1} \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

para el último segmento son

$$\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_{C+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_N \\ y_{1,N} \\ \vdots \\ y_{C,N} \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

a las funciones f_i y g_i les corresponden los siguientes elementos, diferentes de cero, de las submatrices $[\mathbf{B}]_1$ y $[\mathbf{B}]_N$. Las submatrices $[\mathbf{C}]_1$ y $[\mathbf{A}]_N$ son matrices nulas, ya que las funciones del primer y último segmentos no dependen de las variables de los segmentos $j+1$ y $j-1$ respectivamente

$$\frac{\partial f_1}{\partial L_1} = 1 \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial f_{i+2}}{\partial x_{k,1}} = L_1 \delta_{i,k} \quad (3.16)$$

para el último segmento

$$\frac{\partial g_1}{\partial V_N} = 1 \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial g_{i+2}}{\partial y_{k,N}} = V_N \delta_{i,k} \quad (3.18)$$

el modelo de la columna de absorción se esquematiza en la Figura 3.1. De esta columna sólo $N-2$ segmentos tienen el propósito de modelar al absorbedor, los segmentos 1 y N tienen

el fin de hacer cumplir las especificaciones mencionadas. El número total de ecuaciones y variables implicadas en la modelación del absorbedor son $(N - 2)(5C + 2) + 2(C + 1)$. La solución se hace mediante la corrección simultánea descrita en la Sección 1.10 donde las funciones que modelan al absorbedor son para $2 \leq j \leq N - 1$

$$(\mathbf{F})_j = \begin{pmatrix} M_j^V \\ M_{1,j}^V \\ \vdots \\ M_{C,j}^V \\ \tau_{1,j}^V \\ \vdots \\ \tau_{C-1,j}^V \\ Q_{1,j}^I \\ \vdots \\ Q_{C,j}^I \\ S_{1,j}^{IV} \\ S_{1,j}^{IL} \\ M_j^L \\ M_{1,j}^L \\ \vdots \\ M_{C,j}^L \\ \tau_{1,j}^L \\ \vdots \\ \tau_{C-1,j}^L \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{1,j} \\ F_{2,j} \\ \vdots \\ F_{C+1,j} \\ F_{C+2,j} \\ \vdots \\ F_{2C,j} \\ F_{2C+1,j} \\ \vdots \\ F_{3C,j} \\ F_{3C+1,j} \\ F_{3C+2,j} \\ F_{3C+3,j} \\ F_{3C+4,j} \\ \vdots \\ F_{4C+3,j} \\ \vdots \\ F_{4C+4,j} \\ \vdots \\ F_{5C+2,j} \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

y las variables son.

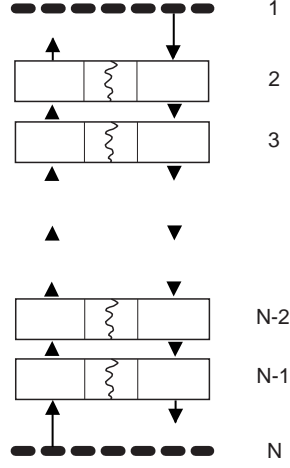


Figura 3.1: Esquema del modelo del absorbedor.

$$(\mathbf{X})_j = \begin{pmatrix} V_j \\ y_{1,j} \\ \vdots \\ y_{C,j} \\ y_{1,j}^I \\ \vdots \\ y_{C,j}^I \\ x_{1,j}^I \\ \vdots \\ x_{C,j}^I \\ L_j \\ x_{1,j} \\ \vdots \\ x_{C,j} \\ \mathcal{N}_{1,j} \\ \vdots \\ \mathcal{N}_{C,j} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X_{1,j} \\ X_{2,j} \\ \vdots \\ X_{C+1,j} \\ X_{C+2,j} \\ \vdots \\ X_{2C+1,j} \\ X_{2C+2,j} \\ \vdots \\ X_{3C+1,j} \\ X_{3C+2,j} \\ X_{3C+3,j} \\ \vdots \\ X_{4C+2,j} \\ X_{4C+3,j} \\ \vdots \\ X_{5C+2,j} \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

3.1.2. Estimación de valores iniciales

Los valores iniciales de todas las variables se asignan mediante el siguiente procedimiento [27]. Tal como se mencionó, las temperaturas no son variables de iteración, así que se

establece un perfil lineal a lo largo de la columna tomando las temperaturas de los segmentos terminales. Los flujos de las fases líquido y vapor se suponen constantes a lo largo de la columna. Para estimar las composiciones de los productos se hace una iteración empleando el método de Wang–Henke [2] que habitualmente se emplea con etapas de equilibrio. Los valores calculados se asignan a $y_{i,j}^I$ y a $x_{i,j}^I$. En principio puede suponerse que $y_{i,j}^I = y_{i,j}$ y que $x_{i,j}^I = x_{i,j}$, aunque puede asignarse una *pequeña* diferencia en base a la dirección de transporte. Los flujos de masa se inicializan asignándoles un valor constante de 10^{-3} kmol/h con un signo asignado por la dirección de transporte dictada por la siguiente regla basada en la constante de equilibrio

$$\begin{aligned} \text{si } K_{i,j} &< 1 \text{ la transferencia es de la fase vapor a la fase líquida} \\ \text{si } K_{i,j} &> 1 \text{ la transferencia es de la fase líquida a la fase vapor} \end{aligned} \quad (3.21)$$

el procedimiento aquí esbozado es adecuado para casos en que se tienen pocas especies químicas y relativamente pocos segmentos. Para sistemas más complejos y altamente no ideales es mejor seguir las recomendaciones proporcionadas en la literatura [27], las cuales se llevan a cabo durante las primeras iteraciones mediante cálculos hechos con formas simplificadas tanto de las ecuaciones de transporte y de las propiedades termodinámicas.

3.1.3. Dimensiones de las submatrices $[\mathbf{A}]_j$, $[\mathbf{B}]_j$, $[\mathbf{C}]_j$ y $(\mathbf{F})_j$

Como se mencionó anteriormente, para resolver el absorbedor se deben resolver un total de $(N - 2)(5C + 3) + 2(C + 2)$ ecuaciones con el mismo número de incógnitas, esto debido a que los segmentos terminales tienen un número diferente de ecuaciones y variables. Esto tiene como consecuencia que las submatrices $[\mathbf{A}]_j$, $[\mathbf{B}]_j$, $[\mathbf{C}]_j$ y $(\mathbf{F})_j$ no tengan las mismas dimensiones y no sean siempre matrices cuadradas. Las dimensiones de las submatrices se proporcionan en la Tabla 3.1 y la estructura de la matriz jacobiana en la Figura 3.2. Esta estructura se repite en el caso de modelar una columna de destilación. En ese caso el condensador y el rehervidor se modelan como si fueran etapas de equilibrio. Esta particularidad debe tomarse en cuenta al momento de aplicar la forma generalizada del algoritmo de Thomas descrita en la Sección C.4. Los elementos de las submatrices $[\mathbf{A}]_j$, $[\mathbf{B}]_j$ y $[\mathbf{C}]_j$ se calculan con las expresiones de la Sección B.2. Es importante notar que en el caso del absorbedor no se tiene balance de energía en la interfaz y que se deben reemplazar las derivadas $\frac{\partial S_j^{IV}}{\partial y_{i,j}^I}$ y $\frac{\partial S_j^{IL}}{\partial x_{i,j}^I}$ por las siguientes expresiones.

$$\frac{\partial S_j^I}{\partial x_{i,j}^I} = 1 \quad (3.22)$$

$$\frac{\partial S_j^I}{\partial y_{i,j}^I} = -1 \quad (3.23)$$

3.1.4. Casos especiales

Se pueden hacer aún más simplificaciones a las ecuaciones que modelan la absorción de gases sin reacción química, por ejemplo las siguientes:

Tabla 3.1: Dimensiones de las submatrices $[\mathbf{A}]_j$, $[\mathbf{B}]_j$, $[\mathbf{C}]_j$ y $(\mathbf{F})_j$ para el absorbedor.

Segmento	$[\mathbf{A}]$	$[\mathbf{B}]$	$[\mathbf{C}]$	\mathbf{F}_j
1	–	$(C + 2, C + 2)$	$(C + 2, 5C + 3)$	$(C + 2)$
2	$(5C + 3, C + 2)$	$(5C + 3, 5C + 3)$	$(5C + 3, 5C + 3)$	$(5C + 3)$
3	$(5C + 3, 5C + 3)$	$(5C + 3, 5C + 3)$	$(5C + 3, 5C + 3)$	$(5C + 3)$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$N - 2$	$(5C + 3, 5C + 3)$	$(5C + 3, 5C + 3)$	$(5C + 3, 5C + 3)$	$(5C + 3)$
$N - 1$	$(5C + 3, 5C + 3)$	$(5C + 3, 5C + 3)$	$(5C + 3, C + 2)$	$(5C + 3)$
N	$(C + 2, 5C + 3)$	$(C + 2, C + 2)$	–	$(C + 2)$

- suponer que existe difusión de Stefan donde el flux de masa de uno de los componentes es cero ya que prácticamente no se absorbe, esta consideración puede aplicarse al gas portador
- la composición de algunas especies puede ser *prácticamente* cero en la fase líquida
- sólo la resistencia de una de las fases es significativa, por lo cual el transporte de masa en la otra fase puede ignorarse.

Al hacer estas simplificaciones no sólo se simplifica el problema, también se evitan las inestabilidades numéricas que aparecen al iterar variables que no lo son y que tienen un valor cercano a cero.

3.2. Detalles de la implementación

Los conceptos hasta aquí desarrollados fueron implementados en un programa de computadora. En este trabajo no se empleó ningún software comercial o académico. El programa fue escrito en **Fortran 90** que es un lenguaje ideal para tal efecto, gracias a las facilidades que tiene en el manejo de arreglos y matrices mediante instrucciones simples, además de la forma transparente en como se manejan los apuntadores. En la elaboración del programa de cómputo se siguió una filosofía modular tal como se esquematiza en la Figura 3.3. Para lograr este objetivo se escribieron una serie de librerías¹ que representan cada uno de los bloques de la Figura 3.3. Para la aplicación de todos los métodos numéricos empleados en el programa se recurrió a la librería $\mathbf{N}^{\mathbf{u}_m} \mathbf{e}_{r_a}$ desarrollada como parte de este trabajo.

3.2.1. Resolvedor de ecuaciones

El resolvedor de ecuaciones hace uso de versiones matricial del método de Newton y de Broyden descritas en la Sección 1.10. Las derivadas de difícil acceso, como algunas

¹Los programas desarrollados en este trabajo así como la versión electrónica de este documento pueden obtenerse de forma gratuita a través de internet en la página www.geocities.com/victor_martinez_ortiz. Todos los programas son de dominio público.

$$[J] = \begin{bmatrix} B_1 & C_1 & & & & \\ A_2 & B_2 & C_2 & & & \\ & A_3 & B_3 & C_3 & & \\ & & & & A_{N-2} & B_{N-2} & C_{N-2} \\ & & & & & A_{N-1} & B_{N-1} & C_{N-1} \\ & & & & & & B_N & C_N \end{bmatrix}$$

Figura 3.2: Estructura de la matriz jacobiana para el absorbedor.

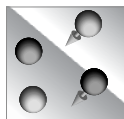
que aparecen en las relaciones de transporte de masa, se calculan numéricamente usando diferencias finitas centrales.

3.2.2. Cálculo de propiedades

En la implementación se calculan dos tipos de propiedades:

- Propiedades físicas.
- Propiedades de transporte.

Se tienen modelos específicos para estos cálculos. Cuando se tienen datos experimentales de las propiedades, las constantes de los modelos se ajustan a partir de estos valores. Los detalles del cálculo de propiedades se muestran en la Sección A.1.



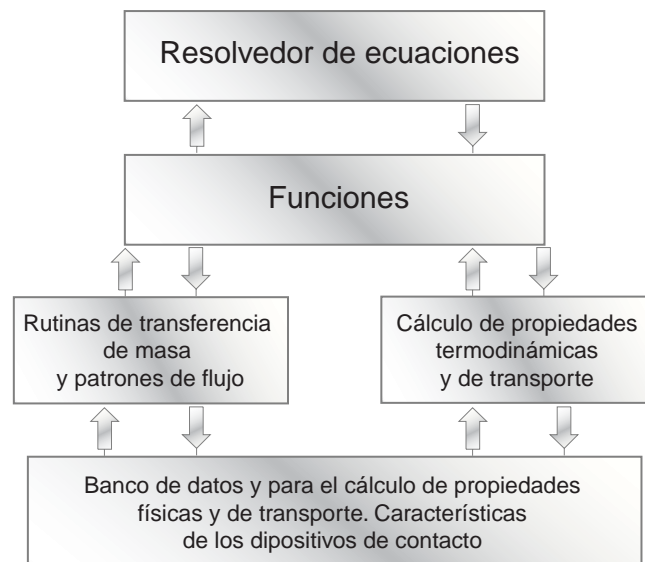


Figura 3.3: Estructura de la implementación.

*La razón es el método lento y tortuoso mediante el cual
quien no conoce la verdad la descubre. El corazón tiene
sus propias razones que la razón no comprende.*

Blaise Pascal

4

Casos de estudio y resultados

Los casos de estudio seleccionados para la evaluación del efecto de la dispersión axial en la eficiencia de separación en columnas empacadas, se obtuvieron de la literatura abierta. En ellos se cuenta con toda la información necesaria para su tratamiento. Para incluir el efecto de la dispersión axial en la transferencia de masa se calculan las matrices $[\Phi^V]$ y $[\Phi^L]$ definidas en las Ecs. 2.100 y 2.101 para cada uno de los segmentos. La evaluación del impacto de la dispersión axial se hace mediante el acercamiento a flujo tapón definido en las siguientes secciones, esto con el fin de tener una perspectiva global del impacto de la dispersión axial en la eficiencia de la separación.

4.1. Destilación de un sistema cuaternario

El primer caso analizado es la destilación de un sistema cuaternario en una columna rellena con empaque estructurado Sulzer BX [12]. Las características del empaque se muestran en la Tabla 4.1 y su geometría en la Figura A.1. En esta sección se lleva a cabo un estudio detallado de la dispersión en la fase vapor con el fin ilustrar el procedimiento a seguir para el empleo del modelo de dispersión.

El sistema estudiado está compuesto por acetona(1)/metanol(2)/2-propanol(3)/agua(4) que se destilan a reflujo total en una columna de 0.1 m de diámetro interno con una altura de 0.8 m. El análisis se hace puntualmente en la parte superior de la columna. En este punto se tienen las siguientes composiciones en la fase vapor

$$y_1 = 0.003157 \quad y_2 = 0.164701 \quad y_3 = 0.394518 \quad y_4 = 0.437623$$

mismas composiciones que corresponden a la fase líquida. El flujo de vapor es de 28.3305 mol/m²s mismo que corresponde también a la fase líquida, la presión es de 101.0 kPa. Las constantes de equilibrio del sistema son las siguientes

$$K_1 = 3.5416 \quad K_2 = 1.5581 \quad K_3 = 1.0864 \quad K_4 = 0.6936$$

Tabla 4.1: Características del empaque Sulzer BX.

Característica	Valor
Superficie específica (a_p)	450 m ² /m ³
Altura del pliegue (h)	6.4 mm
Base del canal (B)	12.7 mm
Lado del canal (S)	8.9 mm
Fracción hueca (ϵ)	0.90
Ángulo del canal (θ)	60°

las propiedades físicas y de transporte se proporcionan en la Tabla 4.2. Los coeficientes de Maxwell–Stefan para la fase vapor son los siguientes (en 10⁻⁵ m²/s).

$$\begin{aligned}
 \mathcal{D}_{1,2}^V &= 1.258 \\
 \mathcal{D}_{1,3}^V &= 0.8084 \\
 \mathcal{D}_{1,4}^V &= 1.944 \\
 \mathcal{D}_{2,3}^V &= 1.220 \\
 \mathcal{D}_{2,4}^V &= 2.896 \\
 \mathcal{D}_{3,4}^V &= 1.883
 \end{aligned}$$

Tabla 4.2: Propiedades físicas y de transporte del sistema [12].

Propiedad	Valor
Viscosidad del vapor	1.113 × 10 ⁻⁵ Pa s
Viscosidad del líquido	3.814 × 10 ⁻⁴ Pa s
Densidad del vapor	1.253 kg/m ³
Densidad del líquido	823.7 kg/m ³
Peso molecular promedio	0.03705 kg/mol
Tensión superficial	0.048 N m

Resultados

Con los datos mostrados anteriormente se calculan los coeficientes de transferencia de masa de los pares binarios mostrados a continuación, para ello se emplea la correlación de Bravo, Rocha y Fair descrita en la Sección A.6

$$[k_{\text{bin}}^V] = \begin{bmatrix} 0.00000 & 0.02161 & 0.01609 & 0.02890 \\ 0.02161 & 0.00000 & 0.02118 & 0.03770 \\ 0.01609 & 0.02118 & 0.00000 & 0.02829 \\ 0.02890 & 0.03770 & 0.02829 & 0.00000 \end{bmatrix} \quad (\text{m/s}) \quad (4.1)$$

con este resultado se calcula la matriz $[R^V]$ definida por la Ec. 2.41, donde se hace uso de la formulación de Maxwell–Stefan para sistemas multicomponente

$$[R^V] = \begin{bmatrix} 47.37770 & -0.03679 & -0.08688 \\ -3.24978 & 34.74657 & -3.40724 \\ -10.56481 & -4.68152 & 37.38267 \end{bmatrix} \quad (\text{s/m}) \quad (4.2)$$

con esta matriz pueden calcularse los números de transferencia definidos por la Ec.2.68, recordando que $[k^V] = [R^V]^{-1}$

$$[N^V] = \begin{bmatrix} 9.07644 & 0.01260 & 0.02224 \\ 1.11412 & 12.52330 & 1.14402 \\ 2.70464 & 1.57188 & 11.64539 \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

una vez calculados los números de transferencia puede calcularse la matriz $[\Phi^V]$. Para ello debe calcularse el número de Bodenstein¹ con las correlaciones de la Sección 1.16

$$\text{Bo}_y = 99.4868$$

antes de evaluar el factor de corrección por flujo disperso se mostrará que la Ec. 2.106 degenera en la matriz identidad y en la Ec. 2.104 (mezcla completa y flujo tapón) para Bo muy pequeños y muy grandes respectivamente. Para el sistema cuaternario, si suponemos que prevalece un patrón de flujo tapón se tiene la siguiente matriz $[\Phi^V]$

$$[\Phi_{\text{tapón}}^V] = \begin{bmatrix} 1120.23382 & 232.96389 & 172.56581 \\ 20601.24068 & 36887.54958 & 20392.03211 \\ 20972.13805 & 28018.72161 & 21471.51177 \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

si se hace el cálculo empleando $\text{Bo}_y = 1.0 \times 10^{-7}$ con el modelo de dispersión descrito en este trabajo se tiene el siguiente resultado

$$[\Phi_{\text{Bo}_y \rightarrow 0}^V] = \begin{bmatrix} 1.00000 & 2.10132 \times 10^{-9} & 3.70761 \times 10^{-9} \\ 1.85687 \times 10^{-7} & 1.00000 & 1.90671 \times 10^{-7} \\ 4.50774 \times 10^{-7} & 2.61981 \times 10^{-7} & 1.00000 \end{bmatrix} \quad (4.5)$$

esta matriz tiende a la matriz identidad. Con $\text{Bo}_y = 1.0 \times 10^7$ se obtiene

$$[\Phi_{\text{Bo}_y \rightarrow \infty}^V] = \begin{bmatrix} 1120.12515 & 232.92003 & 172.53511 \\ 20597.36204 & 36880.91658 & 20388.19856 \\ 20968.40727 & 28013.45430 & 21467.77505 \end{bmatrix} \quad (4.6)$$

que tiende a matriz calculada con el modelo para flujo tapón. Así que queda demostrado en forma numérica que el modelo de dispersión propuesto cumple con sus valores extremos

¹El Valor de Bo debe corregirse con la relación $\text{Bo}_y = \text{Bo}_V \frac{H}{0.9144}$, donde 0.9144 m es la altura de la unidad de prueba.

correspondientes a flujo ideal. Aquí la comparación se hace elemento a elemento para cada una de las matrices. Si se repite el cálculo con los valores de Bo del caso que se está analizando

$$\left[\Phi_{Bo_y}^V \right] = \begin{bmatrix} 514.04549 & 51.74056 & 42.04356 \\ 4575.23795 & 8893.08510 & 4540.64762 \\ 5109.92330 & 6238.86263 & 5456.67351 \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

la matriz calculada tiene un valor intermedio entre los valores de flujo tapón y mezcla completa, misma que modela la presencia de flujo disperso. Nuevamente la comparación es elemento a elemento en ambas matrices. Es importante observar el orden de magnitud de los elementos de la matriz $[\Phi^V]$, son valores numéricos grandes. Esta matriz aún debe multiplicarse por el vector de diferencia de concentraciones entre el seno de la fase y la interfaz para calcular la diferencia promedio dentro del segmento. En principio, el que los elementos de la matriz $[\Phi^V]$ sean valores numéricos grandes, refleja una amplia diferencia entre la mezcla completa y el flujo tapón, por lo que se concluye que en la modelación de la separación en este sistema mediante segmentos de no-equilibrio es muy importante considerar la presencia de un patrón de flujo. En este caso el modelo de dispersión sirve para ubicar el comportamiento en un estado intermedio entre el flujo tapón y la mezcla completa. El orden de magnitud de la matriz $[\Phi^V]$ depende de los números de transferencia que a su vez dependen de las características del sistema y del dispositivo de contacto seleccionado para la separación. En principio no es posible validar a la matriz $[\Phi^V]$, ya que esta es sólo una parte del total que permite modelar a la columna empacada. El objetivo de esta sección es mostrar al lector el procedimiento a seguir para calcular los factores de corrección debidos a la presencia de un patrón de flujo en la columna empacada.

4.2. Validación de los procedimientos de cálculo

En una segunda etapa se analizaron una serie de sistemas en forma completa, mismos que se describen más adelante. Antes de llevar a cabo el análisis, se efectuó una validación de los procedimientos de cálculo con el fin de confirmar que el programa de cómputo desarrollado es correcto. Se simuló la absorción de NH_3 en agua en forma completa con el simulador comercial de procesos **Aspen Plus**® con el módulo **Ratefrac**®. Se exportaron todas las propiedades físicas y de transporte generadas por el simulador y se proporcionaron al programa desarrollado. Se obtuvieron diferencias mínimas (menores al 1 %) entre los valores calculados con el simulador comercial y con el programa propio para las siguientes variables:

- moles transferidos de cada componente por segmento ($\mathcal{N}_{i,j}$)
- composiciones en el seno de la fase ($x_{i,j}$, $y_{i,j}$)
- composiciones en la interfaz ($x_{i,j}^I$, $y_{i,j}^I$)
- flujo de las fases (L_j , V_j).

De esta forma se verificó que la solución del separador, la implementación de la formulación de Maxwell–Stefan y las correlaciones para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa fueron correctamente planteadas y programadas. Es importante resaltar

que el módulo **Ratefrac**[®] es capaz de modelar diversos perfiles de concentración dentro de los segmentos de no-equilibrio: mezcla completa, perfil lineal y perfil logarítmico, pero no modela flujo tapón ni flujo disperso. Por ello la comparación se hizo suponiendo mezcla completa en cada fase dentro de los segmentos de no-equilibrio. Esta comparación se hizo con una versión idealizada de las ecuaciones de transporte, ya que no se pretende hacer una validación del modelo de dispersión empleando el simulador comercial, sólo de los procedimientos de cálculo. La validación del modelo de dispersión se lleva a cabo al comparar los valores calculados con los reportados experimentalmente, tal como se describe más adelante.

4.3. Absorción de gases en agua

Los siguientes sistemas fueron estudiados a detalle con el fin de investigar el efecto de la dispersión axial en la separación. Estos son tomados de la literatura abierta, las fuentes se citarán posteriormente. Para modelar estos sistemas se efectuaron las simplificaciones descritas en la Sección 3.1. Se supone que las constantes de equilibrio de fases pueden ser descritas por la ley de Henry para todos los solutos

$$K_i = \frac{H_i^o}{P} \quad (4.8)$$

y que el solvente puede ser bien modelado mediante la ley de Raoult

$$K_i = \frac{P_i^o}{P} \quad (4.9)$$

estas suposiciones son válidas si se toma en cuenta que los sistemas estudiados están a presión atmosférica y a temperatura cercana a la del medio ambiente. Se supone también que las constantes de Henry dependen sólo de la temperatura y pueden ser calculadas mediante la siguiente expresión

$$\ln H_i^o = \left(a_i + \frac{b_i}{T} + c_i \ln T + d_i T \right) \quad (4.10)$$

los parámetros del modelo para los sistemas seleccionados se proporcionan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3: Constantes de la Ec. 4.10 para el cálculo de las constantes de Henry (bar/fracción mol) obtenidas por ajuste a datos tomados de la literatura [29, 30].

Especie	a_i	b_i	c_i	d_i
NH ₃	-1.0223×10^1	0.0	0.0	3.4473×10^{-2}
N ₂	3.1445×10^2	-1.2014×10^4	-4.8285×10^1	4.1384×10^{-2}
O ₂	4.5797×10^2	-1.6068×10^4	-7.3289×10^1	8.1139×10^{-2}
SO ₂	6.4357×10^3	-1.7379×10^5	-1.1233×10^3	1.8446

Un punto que es importante establecer antes de llevar a cabo el estudio, es determinar el número de segmentos necesarios para modelar de forma correcta a la columna empacada.

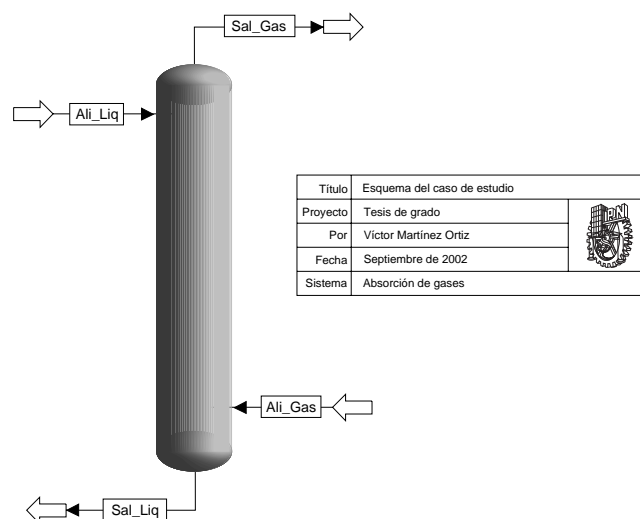


Figura 4.1: Esquema de la columna de absorción de los casos de estudio.

Un número pequeño de segmentos puede llevar a una modelación no realista de la columna, algo similar ocurre cuando se tiene un número muy grande de segmentos. En los estudios mostrados en las siguientes secciones se seleccionaron cuatro segmentos para llevar a cabo la modelación de todos los sistemas. Cada columna en realidad consta de seis segmentos, sólo que los segmentos terminales tienen el único fin de hacer cumplir las especificaciones, tal como se describió en la Sección 3.1. El número de segmentos de no-equilibrio seleccionado mostró ser adecuado para efectuar el estudio. El procedimiento a seguir para determinar el número de segmentos es el siguiente: se propone un número de segmentos y se registran las composiciones de los productos, se toman resultados de varios casos resueltos con diversos números de segmentos. El número óptimo de segmentos es aquel con donde no exista un cambio brusco en las composiciones de los productos y donde aun aumentando el número de segmentos no exista un cambio abrupto en las composiciones de los productos. En todos los casos resueltos se tomaron en cuenta las resistencias de las fases líquido y vapor en el cálculo de la transferencia de masa. Para el cálculo del número de Bodenstein en el contactor se tomó la altura de todo el lecho empacado y no la altura de cada segmento. Se pretende observar el efecto del mezclado axial en forma global y no en cada uno de los segmentos por separado. Para la solución de todos los sistemas se evaluaron las propiedades tanto físicas como de transporte con los métodos descritos en el Apéndice A. Los coeficientes de transferencia de masa se calculan con el modelo de Onda et. al. [12] descrito en la Sección A.6. En el estudio desarrollado en las siguientes secciones sólo se evalúa el impacto de la dispersión axial en la separación. La validación del modelo se lleva a cabo al comparar con valores experimentales, tal como se hace más adelante.

4.3.1. Absorción de SO₂ en agua

El primer sistema, estudiado experimentalmente por Whitney y Vivian [30], es la absorción de SO₂ en agua. De esta fuente se toman dos serie de datos. Ambas series de experimentos se llevan a cabo en una columna de 0.2032 m de diámetro rellena con anillos Rasching de 25.4 mm con una altura empacada de 0.6223 m. En la primera serie de datos, etiquetada como S1, el flujo de líquido se mantiene constante en 4.0732 kg/m²s y se hace variar el flujo de la fase gas entre 0.1195 y 0.83753 kg/m²s. En la segunda serie de datos, etiquetada como S2, se tiene una situación similar sólo que el flujo de líquido se fija en 6.78725 kg/m²s y se hace variar el flujo de la fase gas entre 0.12489 y 0.39774 kg/m²s. Es importante mencionar que en ambas series de datos según la información presentada por los autores, la composición de la corriente gaseosa cambia en cada corrida experimental dentro de un intervalo. Así, para la primera serie la fracción mol de SO₂ varía entre 0.10800 y 0.17533, en la segunda serie la fracción mol de SO₂ varía entre 0.11500 y 0.16313.

Resultados de las series S1 y S2.

Los resultados del análisis para ambas series se resumen en las Tablas 4.4 y 4.5. Cuando se resuelve un contactor gas-líquido mediante segmentos de no-equilibrio se obtiene una gran cantidad de valores como resultado, concretamente $N(5C + 2)$ variables. Por ello, en las tablas citadas anteriormente se resumen los resultados con el fin de tener una perspectiva global del efecto del mezclado axial. En este análisis, a diferencia de la literatura consultada [23], no es posible hacer un estudio en base al cambio en el número global de unidades de transferencia para flujo tapón y flujo disperso, ya que el procedimiento que se sigue aquí es a través de una formulación diferente. La mayor parte del análisis se basa en un *acercamiento a flujo tapón*. Este índice tiene el objetivo de situar el comportamiento del sistema entre los límites establecidos que son mezcla completa y flujo tapón. Si el índice es igual a la unidad se tiene flujo tapón. Si el índice es igual a cero se tiene mezcla completa. La definición del acercamiento es la siguiente

$$\text{Acercamiento} = \frac{\mathcal{N}_{\text{disperso}} - \mathcal{N}_{\text{mezcla}}}{\mathcal{N}_{\text{tapón}} - \mathcal{N}_{\text{mezcla}}} \quad (4.11)$$

donde \mathcal{N} son los flujos totales de masa transferidos a lo largo de toda la columna, es decir, es la suma de los flujos de masa de todos los segmentos de no-equilibrio. Para medir el impacto del flujo disperso en la separación se calcula el porcentaje de absorción. Este parámetro muestra la cantidad de soluto captado por el solvente y tiene la siguiente definición

$$\% \text{Absorción} = \frac{n_{\text{soluto captados por el solvente}}}{n_{\text{soluto alimentados a la columna}}} \times 100 \quad (4.12)$$

donde n es el número de moles. Si este parámetro es 100.0% se tiene la máxima eficiencia en la separación, si es igual a 0.0% el solvente no capta nada del soluto. Los resultados se muestran de forma gráfica en las Figuras 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6. En ambas series de estudio se tienen flujos de líquido constantes, provocando que los números de Bodenstein de la fase líquida sean prácticamente constantes. Por lo tanto el comportamiento mostrado en los gráficos puede atribuirse mayormente a la influencia de la fase vapor.

Tabla 4.4: Absorción de SO₂ a 21°C y 1 atm. Resultados de la serie S1. L=4.0732 kg/m²s.

Caso	G kg/m ² s	\overline{Bo}_x	\overline{Bo}_y	
S1-1	0.11945	11.12	249.61	
S1-2	0.24299	11.16	132.60	
S1-3	0.37058	11.13	86.10	
S1-4	0.83753	11.21	39.97	
	\mathcal{N}_{SO_2} , mezcla mol/s	\mathcal{N}_{SO_2} , disperso mol/s	\mathcal{N}_{SO_2} , tapón mol/s	Acercamiento a flujo tapón
S1-1	1.0661×10^{-2}	1.1524×10^{-2}	1.1555×10^{-2}	0.9656
S1-2	2.4655×10^{-2}	2.6981×10^{-2}	2.7132×10^{-2}	0.9390
S1-3	3.1776×10^{-2}	3.4902×10^{-2}	3.5194×10^{-2}	0.9148
S1-4	5.3070×10^{-2}	5.7843×10^{-2}	5.8532×10^{-2}	0.8738
Cantidad absorbida (%)				
	Mezcla completa	Flujo Disperso	Flujo Tapón	
S1-1	83.23	89.96	90.20	
S1-2	71.19	77.91	78.35	
S1-3	59.83	65.72	66.27	
S1-4	38.91	42.41	42.92	

Tabla 4.5: Absorción de SO₂ a 21°C y 1 atm. Resultados de la serie S2. L=6.78725 kg/m²s.

Caso	G kg/m ² s	\overline{Bo}_x	\overline{Bo}_y	
S2-1	0.12489	14.76	219.05	
S2-2	0.23348	14.78	126.00	
S2-3	0.39774	14.62	74.72	
	\mathcal{N}_{SO_2} , mezcla mol/s	\mathcal{N}_{SO_2} , disperso mol/s	\mathcal{N}_{SO_2} , tapón mol/s	Acercamiento a flujo tapón
S2-1	1.2559×10^{-2}	1.3395×10^{-2}	1.3412×10^{-2}	0.9794
S2-2	2.6128×10^{-2}	2.8307×10^{-2}	2.8390×10^{-2}	0.9630
S2-3	4.1960×10^{-2}	4.5917×10^{-2}	4.6169×10^{-2}	0.9402
Cantidad absorbida (%)				
	Mezcla completa	Flujo Disperso	Flujo Tapón	
S2-1	88.70	94.59	94.72	
S2-2	80.82	87.55	87.81	
S2-3	69.75	76.32	76.74	

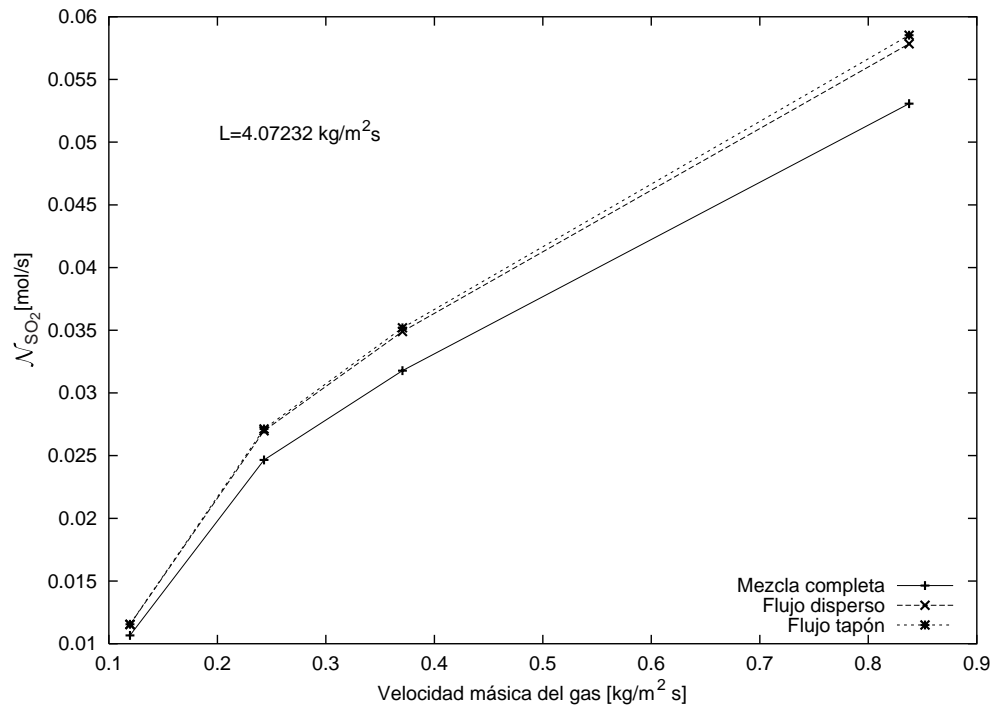


Figura 4.2: Flujo total de masa en absorción de SO_2 , serie S1.

Los gráficos 4.2 y 4.3 muestran los flujos totales de masa transferida para los casos estudiados. Se observa que a bajo flujo de líquido se tiene una mayor aproximación respecto al comportamiento a flujo tapón. Esta aproximación es menor conforme aumenta el flujo de líquido. La información mostrada en las Figuras 4.2 y 4.3 puede ser poco clara debido a problemas relacionados con la escala. En esta situación es mejor recurrir al diagrama de acercamiento de la Figura 4.4 donde estos efectos están normalizados. En el gráfico es posible verificar el comportamiento antes descrito, se tienen acercamientos mayores a 0.95 a bajo flujo de líquido, además de que es posible observar que ambas series de datos tienen la misma tendencia. Este comportamiento puede atribuirse por completo al efecto de la fase vapor.

En las Tablas 4.4 y 4.5 puede observarse que mientras los números de Bodenstein de la fase líquida con constantes, los números de Bodenstein de la fase vapor varían desde valores numéricamente altos a bajo flujo de gas a valores numéricamente bajos a alto flujo de gas. Por otro lado, valores numéricos altos de Bodenstein revelan una dispersión pequeña, lo que concuerda con un mayor acercamiento al flujo tapón. Valores numéricamente bajos de Bodenstein denuncian un alto grado de dispersión que se refleja en una desviación del comportamiento a flujo tapón. Este comportamiento es el que se presenta en la Figura 4.4. En los gráficos 4.5 y 4.6 se muestra el efecto de la dispersión axial en el grado de separación. Aquí es importante hacer una precisión, en los gráficos citados se observa una disminución en la eficiencia de la separación. Esta disminución no debe atribuirse al modelo de dispersión, ya que este sólo sitúa el comportamiento del sistema entre los límites de flujo

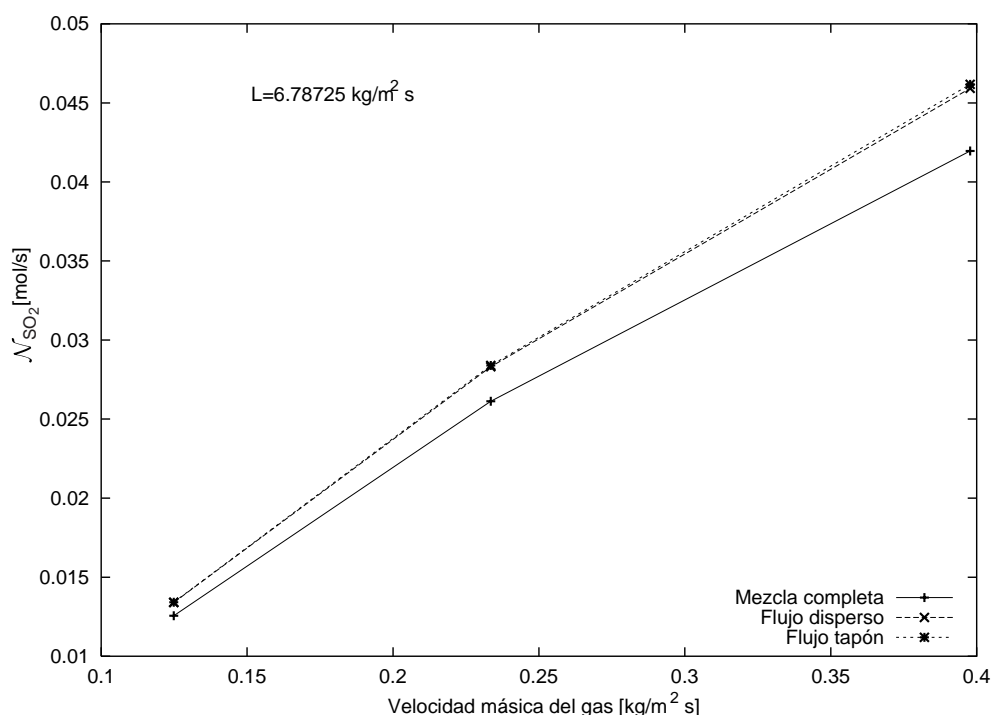


Figura 4.3: Flujo total de masa en absorción de SO_2 , serie S2.

ideal que son mezcla completa y flujo tapón. Esta disminución en la eficiencia es debida al procedimiento de cálculo empleado para calcular los números de transferencia y muestra el comportamiento típico de las columnas empacadas [26, 31]. Es importante observar que la eficiencia de separación disminuye al aumentar el flujo de gas, debido principalmente a la aproximación al punto de inundación a altos flujos de gas, una limitante de tipo hidráulico típicamente exhibida por columnas empacadas. El efecto del flujo disperso es mas evidente a altos flujos del gas debido a los mayores niveles de turbulencia experimentados por el gas a través del empaque a esas condiciones. Aparentemente existe una contradicción entre los resultados de las Figuras 4.2 y 4.3 al compararse con las Figuras 4.5 y 4.6, ya que en las primeras se muestra un aumento en el flujo de masa transferida en tanto que en las segundas un decremento en la cantidad absorbida por el solvente. Este efecto se explica al recordar que los experimentos son llevados a cabo con una cantidad fija de solvente líquido y una cantidad variable de mezcla gaseosa. Por ello en cada corrida experimental se alimenta una cantidad diferente de soluto, la que aumenta con el flujo de la corriente gaseosa. Si bien se transfiere más masa cuando aumenta el flujo de la corriente gaseosa, la eficiencia de la separación es menor.

Hay dos conclusiones importantes que se pueden obtener a partir de estos gráficos y de los datos expuestos en las tablas. En principio, es muy importante considerar la presencia de un patrón de flujo no-ideal durante la simulación de columnas empacadas mediante segmentos de no-equilibrio, ya que suponer la existencia de mezcla completa de ambas fases, puede

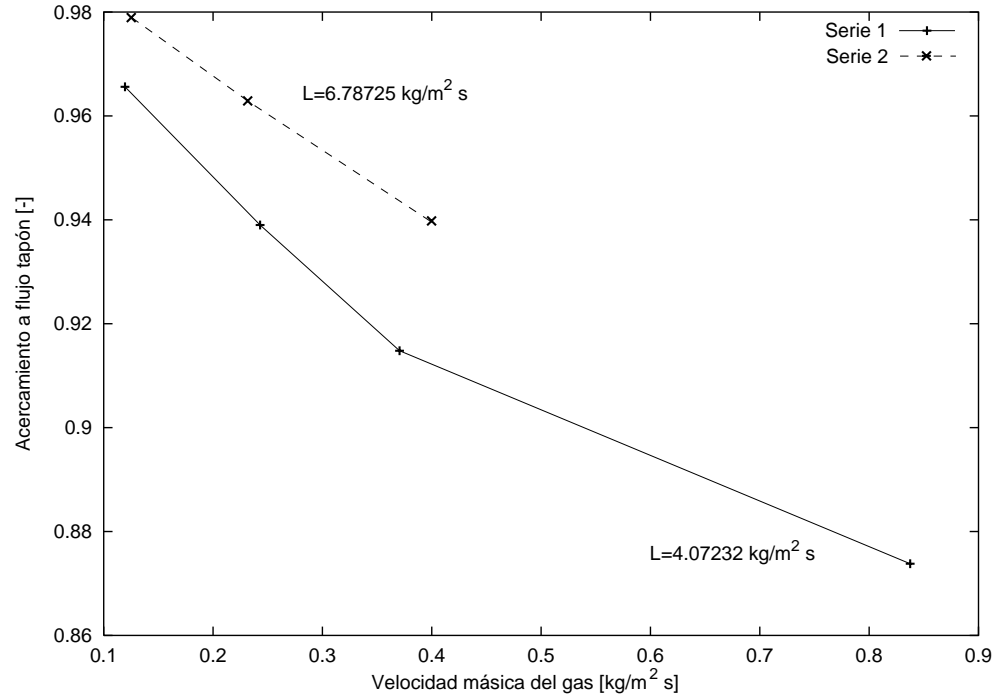


Figura 4.4: Acercamiento a flujo tapón, series S1 y S2.

llevar a subestimar el grado de separación alcanzado en el contactor gas-líquido. Además, existe un cierto intervalo de operación donde el efecto de la dispersión axial es mínimo, pero este efecto se hace notorio conforme aumenta el flujo de gas.

Una forma alternativa de observar el impacto de la corrección por dispersión es mediante el orden de magnitud de las matrices $[\Phi^L]$ y $[\Phi^V]$. Ya que se tienen dos matrices de este tipo por cada segmento de la columna, sólo se mostrarán las de un segmento para un caso determinado. Aquí y en el resto de los sistemas se toma el caso que exhibe el menor acercamiento a flujo tapón y se selecciona el segmento en donde existe la mayor transferencia. Se selecciona el último segmento del caso S1-4, para el cual se tienen las siguientes matrices en flujo tapón

$$[\Phi^L]_{\text{tapón}} = \begin{bmatrix} 1.2073 & 0.13343 \times 10^{-1} & -0.15418 \times 10^{-1} \\ 0.25761 \times 10^{-3} & 1.1943 & -0.73354 \times 10^{-4} \\ -0.76777 \times 10^{-6} & -0.81179 \times 10^{-6} & 1.2231 \end{bmatrix} \quad (4.13)$$

$$[\Phi^V]_{\text{tapón}} = \begin{bmatrix} 1.4830 & 0.26342 \times 10^{-2} & 0.42652 \times 10^{-4} \\ 0.10735 \times 10^{-1} & 1.3737 & 0.19326 \times 10^{-2} \\ 0.81289 \times 10^{-2} & 0.33989 \times 10^{-1} & 1.5283 \end{bmatrix} \quad (4.14)$$

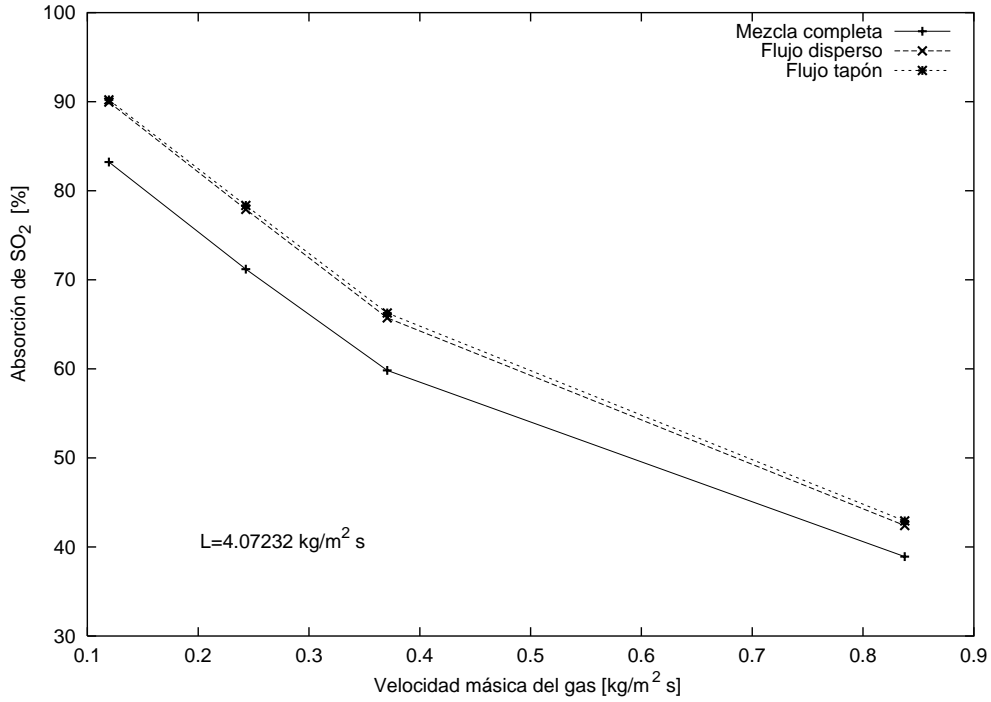


Figura 4.5: Efecto en la absorción de SO₂, serie S1.

y para flujo disperso

$$[\Phi^L]_{\text{disperso}} = \begin{bmatrix} 1.1673 & 0.10414 \times 10^{-1} & -0.11952 \times 10^{-1} \\ 0.19834 \times 10^{-3} & 1.1570 & -0.55794 \times 10^{-4} \\ -0.58753 \times 10^{-6} & -0.62123 \times 10^{-6} & 1.1795 \end{bmatrix} \quad (4.15)$$

$$[\Phi^V]_{\text{disperso}} = \begin{bmatrix} 1.4492 & 0.23761 \times 10^{-2} & 0.37975 \times 10^{-4} \\ 0.98008 \times 10^{-2} & 1.3496 & 0.17606 \times 10^{-2} \\ 0.73423 \times 10^{-2} & 0.30929 \times 10^{-1} & 1.4902 \end{bmatrix} \quad (4.16)$$

las matrices son cuadradas de 3×3 ya que se tienen cuatro componentes en el sistema. Se observa que estas matrices son muy cercanas a la matriz identidad en la comparación elemento a elemento. Esto nos hace concluir que este sistema exhibe una diferencia *relativamente pequeña* entre la condición de flujo tapón y la mezcla completa. Este efecto relativamente pequeño puede observarse globalmente en el porcentaje de soluto absorbido proporcionado en las Tablas 4.4 y 4.5, donde se observa que existe una diferencia entre considerar o no la presencia de un patrón de flujo.

4.3.2. Absorción de NH₃ en agua

Se estudió la absorción de NH₃ en agua tomando como base los datos publicados por Feller [32]. La absorción se lleva a cabo en una columna de 0.4572 m de diámetro y una altura de 0.6477 m rellena con anillos Rasching de 25.4 mm. En este sistema se tienen

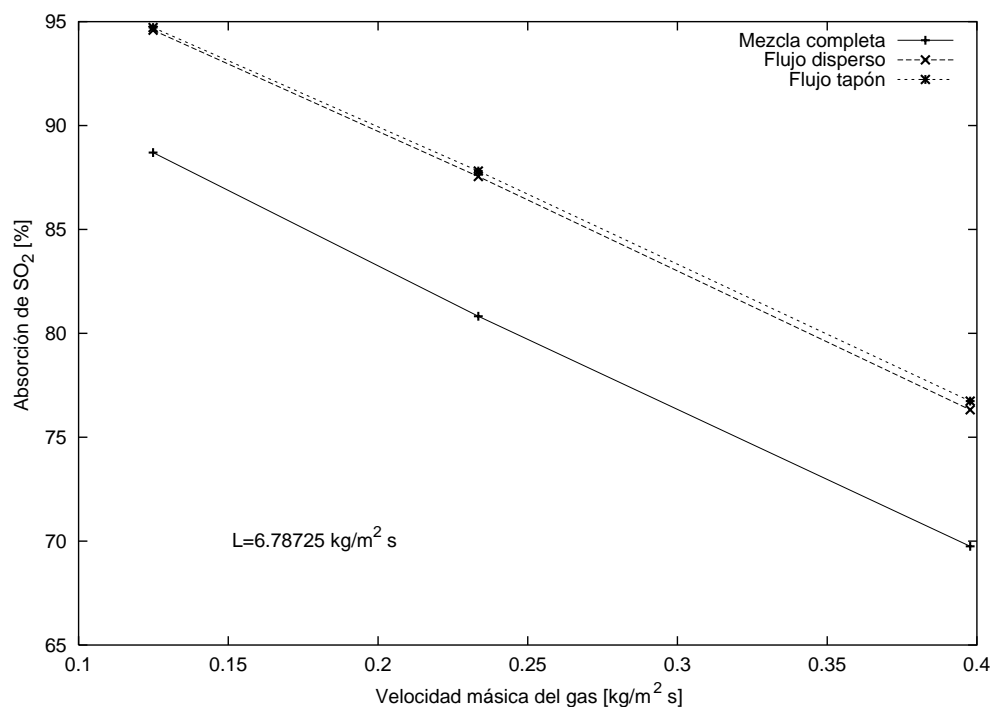


Figura 4.6: Efecto en la absorción de SO_2 , serie S2.

dos series de datos experimentales, la primera etiquetada como N1, donde el flujo de la fase líquida se mantiene constante en $2.03617 \text{ kg/m}^2 \text{s}$ y se hace variar el flujo de la fase gas entre 0.27149 y $1.35745 \text{ kg/m}^2 \text{s}$. En la segunda serie de experimentos, etiquetados como N2, se mantiene constante el flujo de líquido en $6.10852 \text{ kg/m}^2 \text{s}$ y se hace variar el flujo de la fase gas entre 0.27149 y $1.08596 \text{ kg/m}^2 \text{s}$.

Resultados de las series N1 y N2

Los resultados del estudio de la absorción de NH_3 en agua se presentan en las Tablas 4.6 y 4.7 y en Figuras 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 y 4.11. Las tendencias observadas en estas series de experimentos son similares a las que se obtuvieron en la absorción de SO_2 . Se tiene un valor casi constante del número de Bodenstein en ambas series de datos, por lo que todo el impacto en la dispersión axial puede atribuirse a la influencia de la fase gaseosa. A flujo bajo de la fase gas se tiene una mayor aproximación a flujo tapón, tanto en los flujos totales de las Figuras 4.7 y 4.8 como en el acercamiento mostrado en la Figura 4.9. Nuevamente, de acuerdo a los gráficos de absorción, es posible observar el efecto adverso de considerar mezcla completa en los segmentos de la columna, lo que lleva a subestimar la separación alcanzada. El efecto del flujo disperso es menos relevante a bajos flujos de la corriente gaseosa; su importancia es más significativa a altos flujos del gas debido a las razones ya expuestas antes. Esto se puede corroborar al observar el porcentaje de soluto absorbido donde se refleja el efecto global del patrón de flujo en la separación. La similitud de los resultados

Tabla 4.6: Absorción de NH_3 a 20°C y 1 atm. Resultados de la serie N1. $L=2.03617 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

Caso	G kg/m ² s	$\widetilde{\text{Bo}}_x$	$\widetilde{\text{Bo}}_y$		
N1-1	0.27149	7.95	119.97		
N1-2	0.52262	7.90	66.85		
N1-3	0.81447	7.89	44.98		
N1-4	1.08596	7.91	34.77		
N1-5	1.35745	7.88	28.48		
	$\mathcal{N}_{\text{NH}_3}$, mezcla mol/s	$\mathcal{N}_{\text{NH}_3}$, disperso mol/s	$\mathcal{N}_{\text{NH}_3}$, tapón mol/s	Acercamiento a flujo tapón	
N1-1	2.3341×10^{-2}	2.4996×10^{-2}	2.5044×10^{-2}	0.9719	
N1-2	4.3522×10^{-2}	4.7137×10^{-2}	4.7330×10^{-2}	0.9492	
N1-3	6.7986×10^{-2}	7.3947×10^{-2}	7.4419×10^{-2}	0.9266	
N1-4	8.2153×10^{-2}	8.9481×10^{-2}	9.0223×10^{-2}	0.9079	
N1-5	1.0023×10^{-1}	1.0931×10^{-1}	1.1044×10^{-1}	0.8889	
Cantidad absorbida (%)					
	Mezcla completa	Flujo Disperso	Flujo Tapón		
N1-1	87.22	93.41	93.59		
N1-2	79.97	86.62	86.97		
N1-3	73.48	79.93	80.44		
N1-4	68.44	74.54	75.16		
N1-5	63.75	69.52	70.25		

Tabla 4.7: Absorción de NH_3 a 20°C y 1 atm. Resultados de la serie N2. $L=6.10852 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

Caso	G kg/m ² s	Bo_x	Bo_y	
N2-1	0.27149	14.61	101.91	
N2-2	0.52262	14.54	56.36	
N2-3	0.81447	14.56	38.03	
N2-4	1.08596	14.56	29.41	
	$\mathcal{N}_{\text{NH}_3}$, mezcla mol/s	$\mathcal{N}_{\text{NH}_3}$, disperso mol/s	$\mathcal{N}_{\text{NH}_3}$, tapón mol/s	Acercamiento a flujo tapón
N2-1	2.1970×10^{-2}	2.2994×10^{-2}	2.3011×10^{-2}	0.9844
N2-2	4.5846×10^{-2}	4.8657×10^{-2}	4.8752×10^{-2}	0.9675
N2-3	7.3209×10^{-2}	7.8364×10^{-2}	7.8637×10^{-2}	0.9497
N2-4	9.6718×10^{-2}	1.0400×10^{-1}	1.0451×10^{-1}	0.9344
Cantidad absorbida (%)				
	Mezcla completa	Flujo Disperso	Flujo Tapón	
N2-1	93.77	98.14	98.21	
N2-2	90.02	95.54	95.72	
N2-3	86.31	92.39	92.71	
N2-4	83.30	89.57	90.01	

obtenidos en la simulación de la absorción de SO_2 y NH_3 es debida a que en ambos sistemas se emplearon los mismos procedimientos para el cálculo de los números de transferencia. El modelo de dispersión en estos casos tiene el único fin de describir un comportamiento intermedio entre flujo tapón y mezcla completa. Lo que caracteriza entonces a cada caso son los flujos de las fases gas y líquida, además de las propiedades físicas y de transporte de los componentes de la mezcla. Las Figuras 4.10 y 4.11 muestran un comportamiento similar al presentado en los resultados de la absorción de SO_2 .

El valor numérico de las las matrices $[\Phi^V]$ y $[\Phi^L]$ se muestra a continuación. Las siguientes matrices corresponden a flujo tapón y son tomadas de los resultados del caso N1-5 en su último segmento

$$[\Phi^L]_{\text{tapón}} = \begin{bmatrix} 1.2627 & -0.34195 \times 10^{-1} & -0.20171 \times 10^{-1} \\ -0.32064 \times 10^{-4} & 1.2969 & -0.61593 \times 10^{-4} \\ -0.12226 \times 10^{-5} & -0.13035 \times 10^{-5} & 1.2829 \end{bmatrix} \quad (4.17)$$

$$[\Phi^V]_{\text{tapón}} = \begin{bmatrix} 1.2971 & 0.41969 \times 10^{-3} & 0.13317 \times 10^{-4} \\ 0.85793 \times 10^{-3} & 1.3096 & 0.73166 \times 10^{-5} \\ 0.50918 \times 10^{-2} & 0.24255 \times 10^{-2} & 1.3212 \end{bmatrix} \quad (4.18)$$

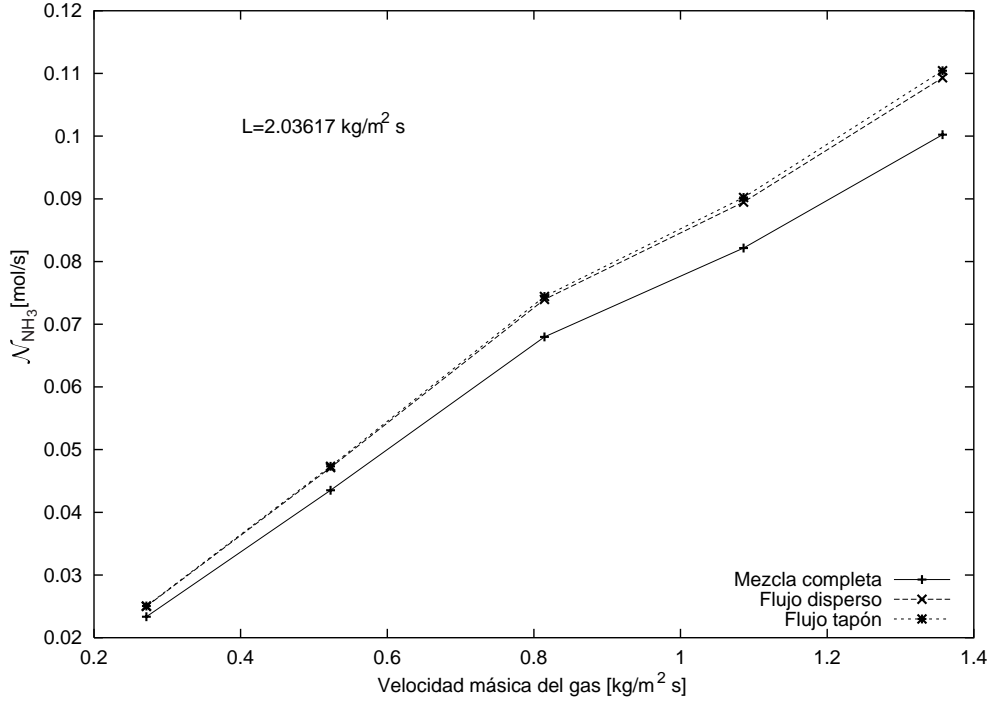


Figura 4.7: Flujo total de masa en absorción de NH_3 , serie N1.

para flujo disperso

$$[\Phi^L]_{\text{disperso}} = \begin{bmatrix} 1.1921 & -0.23367 \times 10^{-1} & -0.13835 \times 10^{-1} \\ -0.21688 \times 10^{-4} & 1.2154 & -0.41600 \times 10^{-4} \\ -0.82531 \times 10^{-6} & -0.87949 \times 10^{-6} & 1.2059 \end{bmatrix} \quad (4.19)$$

$$[\Phi^V]_{\text{disperso}} = \begin{bmatrix} 1.2735 & 0.37379 \times 10^{-3} & 0.11851 \times 10^{-4} \\ 0.77709 \times 10^{-3} & 1.2847 & 0.66156 \times 10^{-5} \\ 0.45826 \times 10^{-2} & 0.21811 \times 10^{-2} & 1.2951 \end{bmatrix} \quad (4.20)$$

Las matrices $[\Phi^L]$ y $[\Phi^V]$ para el flujo disperso tienen un valor intermedio entre las matrices para flujo tapón y la matriz identidad en la comparación elemento a elemento. El orden de magnitud de todas las matrices es cercano al valor de la matriz identidad produciendo una diferencia relativamente pequeña entre mezcla completa y flujo tapón, misma que puede observarse en el porcentaje de soluto absorbido mostrado en las tablas 4.6 y 4.7.

4.3.3. Desorción de O_2 de agua

Para el estudio de la desorción de O_2 de agua se tomaron los datos obtenidos por Sherwood y Holloway [33]. En este sistema se tienen dos series de datos experimentales. La primera serie se etiqueta como O1, es llevada a cabo en una columna de 0.5080 m de diámetro y una altura de 1.2446 m rellena con anillos Rasching de 25.4 mm, donde el flujo de la fase gas se fija en $0.13575 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$ y el flujo de la fase líquida varía entre 2.71493 y

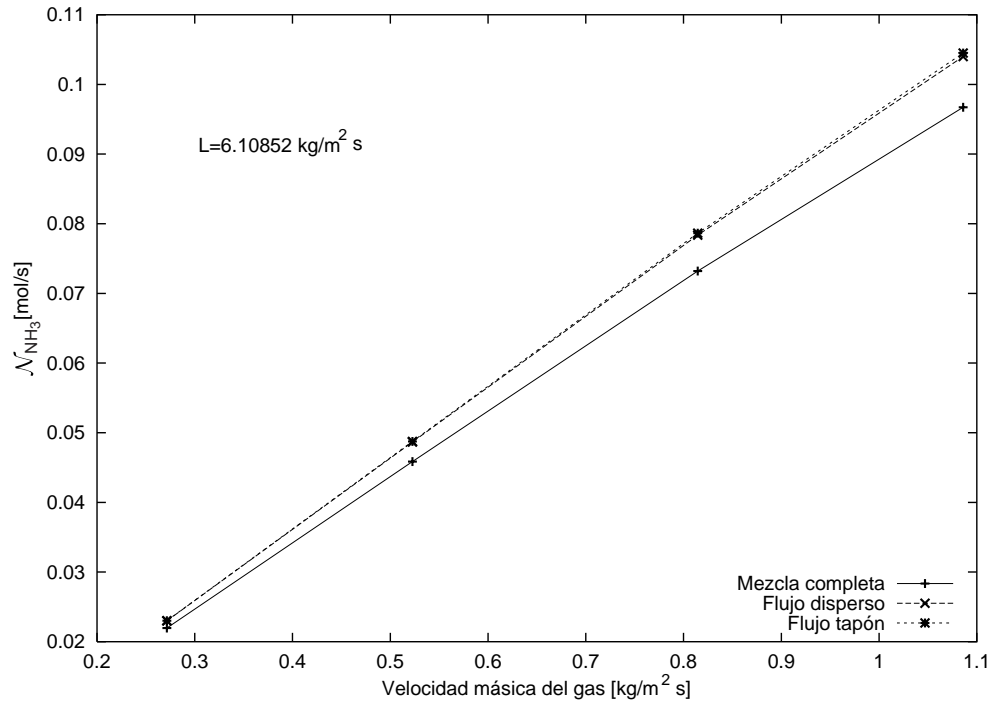


Figura 4.8: Flujo total de masa en absorción de NH_3 , serie N2.

37.33020 $\text{kg/m}^2 \text{ s}$. La segunda serie de experimentos se etiqueta como O2 y se lleva a cabo en una columna con el mismo diámetro pero con una altura de 0.5207 m rellena de anillos Rasching de 50.8 mm, donde el flujo de la fase gas se fija en 0.31221 $\text{kg/m}^2 \text{ s}$ y el flujo de la fase líquida se varía en un muy amplio intervalo entre 0.34887 y 42.08120 $\text{kg/m}^2 \text{ s}$.

Resultados de la series O1 y O2

Los resultados de la desorción de O_2 de agua se muestran en las Tablas 4.8 y 4.9 y de forma gráfica en las Figuras 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 y 4.16. El comportamiento de estos sistemas es diferente al de los sistemas analizados anteriormente. En este caso, aunque el flujo de la fase gas es constante, el número de Bodenstein no lo es. Esto es debido a que los números de Bodenstein de la fase gas dependen del número de Reynolds en ambas fases como se muestra en la Ec. 1.171, en tanto que los números de Bodenstein de la fase líquida sólo dependen de las variables de operación de la fase líquida. Para la serie O1 los números de Bodenstein de la fase líquida varían en un intervalo entre 17.66 y 75.58 mientras que en la fase gas varía entre 411.63 y 84.74. Esto sugiere que cuando el flujo de fase líquida es bajo se tiene una alta dispersión en la fase líquida y una dispersión baja en la fase gas (ver los resultados para el caso O1-1 presentados en la Tabla 4.8). En la Figura 4.12 y más claramente en la Tabla 4.8, se observa que a bajo flujo de líquido se tiene una menor aproximación al flujo tapón, misma que aumenta cuando el flujo de líquido aumenta. Este hecho se confirma con lo mostrado en la Figura 4.14. Esto se puede explicar con el argumento

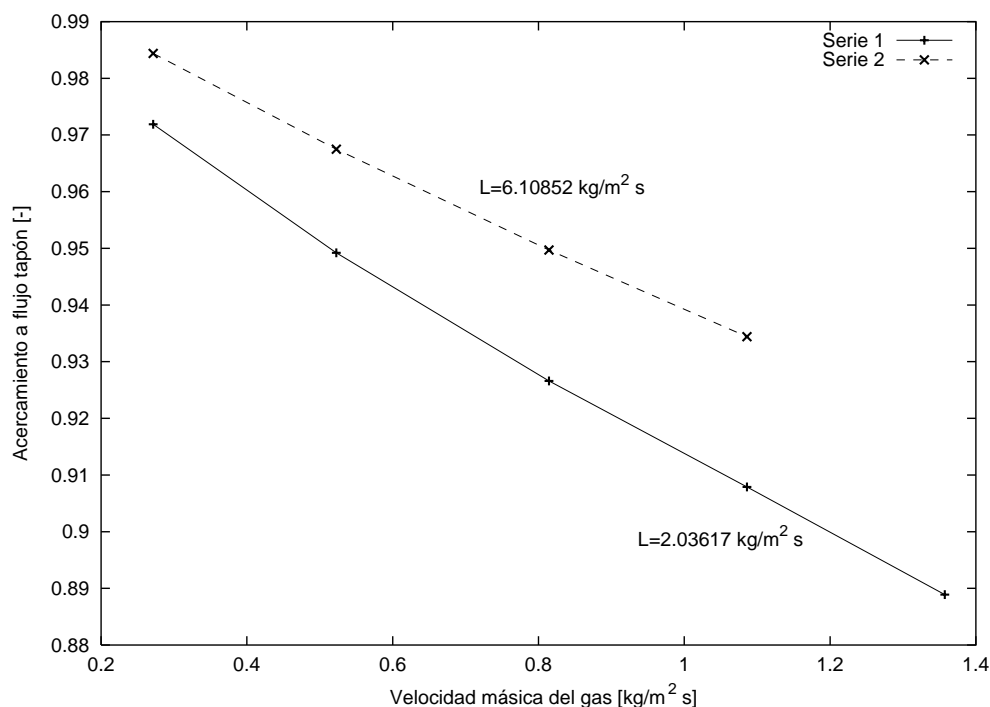


Figura 4.9: Acercamiento a flujo tapón, series N1 y N2.

de que es más importante en este sistema el efecto de la dispersión axial de la fase líquida que de la fase gas, para todos los casos $\widetilde{Bo}_x < \widetilde{Bo}_y$. Antes de analizar el efecto del flujo disperso en el grado de separación, se introduce la definición del porcentaje de desorción como sigue

$$\% \text{Desorción} = \left(1 - \frac{n_{\text{solute sobrante en el líquido}}}{n_{\text{solute alimentado en corriente líquida}}} \right) \times 100 \quad (4.21)$$

este parámetro describe la eficiencia con la que el soluto contenido en la corriente líquida es recuperado por la corriente gaseosa. En la Figura 4.15 se tiene una menor eficiencia en la separación cuando aumenta el flujo de la corriente líquida, esta disminución es debida al modelo empleado para el cálculo del número de unidades de transferencia. Contradictoriamente, cuando aumenta el flujo de líquido hay más aproximación al flujo tapón, lo que lleva a tener una mejor separación. En este caso se tienen dos efectos opuestos de los cuales el dominante es el impuesto por el modelo empleado para calcular los números de transferencia del sistema. Para este sistema puede decirse que en cuanto aumenta el flujo de líquido el efecto de la dispersión axial es menos importante. Esta observación está acorde con lo presentado recientemente por Macías-Salinas y Fair [23].

Los resultados de la serie O2 requieren de un análisis más detallado. Primeramente, hay que mencionar que el intervalo en que el flujo de líquido varía es más amplio que en el caso de la serie O1, con lo que los números de Bodenstein de la fase líquida varían entre 1.73 y 24.73, lo que habla de una dispersión muy significativa de la fase líquida en los primeros

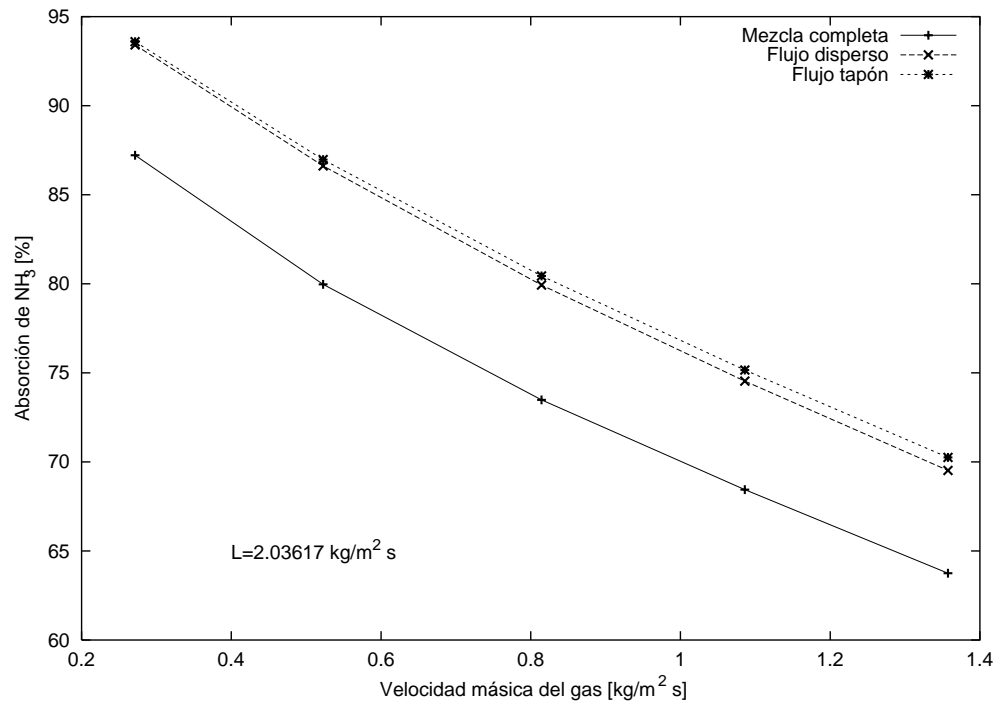


Figura 4.10: Efecto en la absorción de NH_3 , serie N1.

casos estudiados. Los números de Bodenstein de la fase gas varían desde 48.68 a 0.95, lo cual muestra una variación de moderada a alta dispersión axial en la fase. La Figura 4.13 muestra que a bajo flujo de líquido se tiene una desviación significativa al flujo tapón que se refleja en los acercamientos expuestos en la Tabla 4.9. Dado que el intervalo de estudio es muy extenso, se tiene una ampliación en la figura dentro la zona de bajo flujo de líquido.

Conforme aumenta el flujo de la fase líquida se tiene un mayor acercamiento con flujo tapón. Todas estas afirmaciones se confirman al observar la variación del acercamiento a flujo tapón de la Figura 4.14. Esto permite confirmar el dominio de la fase líquida en el acercamiento global a flujo tapón del sistema, aun cuando la fase gas exhiba un alto grado de dispersión con números de Bodenstein cercanos a la unidad.

El diagrama de desorción de la Figura 4.16 tiene un comportamiento diferente al de todos los sistemas estudiados hasta ahora, muestra un pico que indica un punto de máxima eficiencia. Como se ha dicho anteriormente, este comportamiento es debido al modelo empleado para el cálculo de los números de transferencia del sistema. El comportamiento mostrado en la Figura 4.16 es típico de columnas rellenas con empaques aleatorios [26, 31] e indica que la columna fue operada entre el punto de carga y el de inundación. En la Figura 4.17 se muestra la variación del HETP con el flujo de vapor. En dicha figura se pueden observar varias zonas, la primera entre los puntos A y B donde el flujo de líquido es tan bajo que no moja completamente el empaque por lo que existe canalización de las fases líquido y vapor. El punto C es conocido comúnmente como el *punto de carga*. Se tiene un punto, E, donde la eficiencia es máxima debido a la gran área de la interfaz disponible. De

Tabla 4.8: Desorción de O₂ a 20°C y 1 atm. Resultados de la serie O1. G=0.13575 kg/m²s.

Caso	L kg/m ² s	\overline{Bo}_x	\overline{Bo}_y	
O1-1	2.71493	17.66	411.63	
O1-2	10.85970	38.09	283.00	
O1-3	37.33020	75.58	84.74	
	$-\mathcal{N}_{O_2}$, mezcla mol/s	$-\mathcal{N}_{O_2}$, disperso mol/s	$-\mathcal{N}_{O_2}$, tapón mol/s	Acercamiento a flujo tapón
O1-1	3.4039×10^{-4}	3.5677×10^{-4}	3.5848×10^{-4}	0.9056
O1-2	7.0410×10^{-4}	7.5194×10^{-4}	7.5459×10^{-4}	0.9474
O1-3	2.7152×10^{-3}	2.9263×10^{-3}	2.9325×10^{-3}	0.9715
Cantidad desorbida (%)				
	Mezcla completa	Flujo Disperso	Flujo Tapón	
O1-1	66.42	69.62	69.95	
O1-2	50.43	53.85	54.04	
O1-3	49.50	53.35	53.46	

Tabla 4.9: Desorción de O₂ a 20°C y 1 atm. Resultados de la serie O2. G=0.31221 kg/m²s.

Caso	L kg/m ² s	\overline{Bo}_x	\overline{Bo}_y	
O2-1	0.34887	1.73	48.68	
O2-2	1.35746	3.68	44.17	
O2-3	2.71492	5.40	38.82	
O2-4	10.99540	11.74	17.73	
O2-5	42.08120	24.73	0.95	
	$-\mathcal{N}_{O_2}$, mezcla mol/s	$-\mathcal{N}_{O_2}$, disperso mol/s	$-\mathcal{N}_{O_2}$, tapón mol/s	Acercamiento a flujo tapón
O2-1	8.7658×10^{-6}	9.0329×10^{-6}	9.4127×10^{-6}	0.4128
O2-2	7.8685×10^{-5}	8.2363×10^{-5}	8.4899×10^{-5}	0.5920
O2-3	1.3783×10^{-4}	1.4516×10^{-4}	1.4854×10^{-4}	0.6851
O2-4	3.6990×10^{-4}	3.9128×10^{-4}	3.9556×10^{-4}	0.8333
O2-5	1.1086×10^{-3}	1.1659×10^{-3}	1.1713×10^{-3}	0.9133
Cantidad desorbida (%)				
	Mezcla completa	Flujo Disperso	Flujo Tapón	
O2-1	30.75	31.69	33.02	
O2-2	44.42	46.50	47.93	
O2-3	40.28	42.42	43.41	
O2-4	30.18	31.92	32.27	
O2-5	23.63	24.85	24.97	

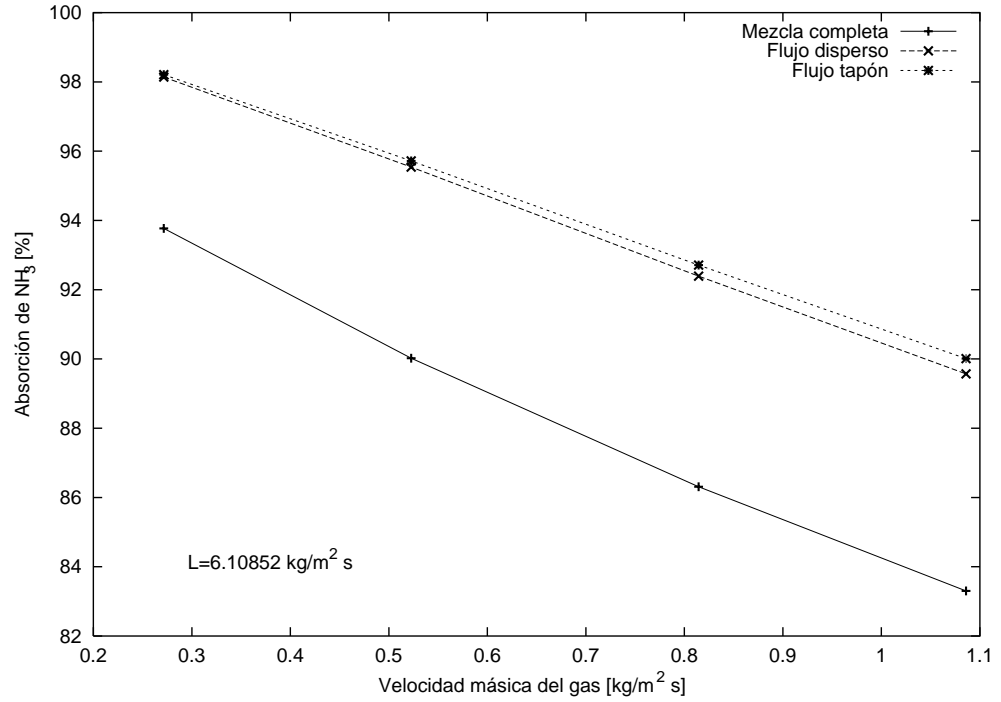


Figura 4.11: Efecto en la absorción de NH_3 , serie N2.

E a F el empaque empieza a inundarse y la eficiencia decae rápidamente. Este gráfico está elaborado variando la velocidad de gas, así que es de esperar que el gráfico 4.16 tenga un comportamiento inverso. Se concluye que el pico observado en la Figura 4.16 es un punto de máxima eficiencia y que la columna en la serie O2 fue operada desde la cercanía del punto de inundación a la cercanía del punto de carga. La eficiencia en la separación depende ya sea del método empleado para calcular las unidades de transferencia como por la dispersión axial.

Para profundizar en el análisis de este caso, se muestran las matrices $[\Phi^L]$ y $[\Phi^V]$ correspondientes al primer segmento del caso O2-1 que como se muestra en la Tabla 4.9 tiene la mayor dispersión de la serie. Para flujo tapón en el primer segmento

$$[\Phi^L]_{\text{tapón}} = \begin{bmatrix} 1.3187 & -0.25404 \times 10^{-1} \\ -0.24863 \times 10^{-5} & 1.3441 \end{bmatrix} \quad (4.22)$$

$$[\Phi^V]_{\text{tapón}} = \begin{bmatrix} 1.0945 & 0.60443 \times 10^{-5} \\ 0.14155 \times 10^{-2} & 1.1009 \end{bmatrix} \quad (4.23)$$

y para flujo disperso

$$[\Phi^L]_{\text{disperso}} = \begin{bmatrix} 1.1084 & -0.74598 \times 10^{-2} \\ -0.74427 \times 10^{-6} & 1.1159 \end{bmatrix} \quad (4.24)$$

$$[\Phi^V]_{\text{disperso}} = \begin{bmatrix} 1.0908 & 0.57693 \times 10^{-5} \\ 0.13541 \times 10^{-2} & 1.0970 \end{bmatrix} \quad (4.25)$$

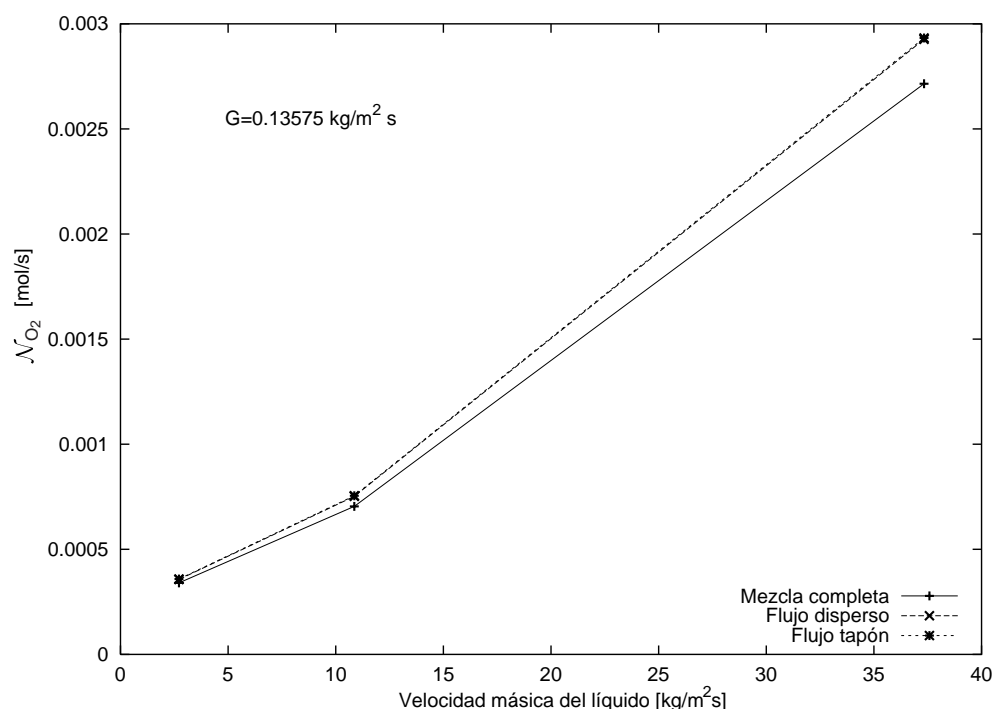


Figura 4.12: Flujo total de masa en absorción de O_2 , serie O1.

Se observa que, en efecto las matrices para la fase gas son muy cercanas por lo que la fase exhibe una aproximación muy cercana a flujo tapón. Las matrices para la fase líquida son muy diferentes, observándose una gran cercanía entre la matriz para flujo disperso y la matriz identidad, todo esto en la comparación elemento a elemento. Esto confirma que para este caso el alto grado de dispersión observado es debido enteramente al efecto de la fase líquida.

4.4. Comparación entre valores experimentales y calculados

En este trabajo se analizaron 24 casos correspondientes a tres sistemas diferentes. Para llevar a cabo la validación del modelo de dispersión, se hace la comparación con valores obtenidos experimentalmente. En el estudio realizado en las secciones anteriores se evaluó el efecto de la dispersión axial en la separación de forma cualitativa por medio del índice de acercamiento a flujo tapón. En todos los casos se observó que la diferencia entre considerar la presencia de flujo tapón y flujo disperso es poco significativa en lo referente a la cantidad de masa transferida, esto debido a que se trata de sistemas diluidos y existe una baja transferencia de masa. Para poder hacer una validación mediante la comparación con datos experimentales, es necesario que la determinación de las composiciones de las corrientes efluentes se haga mediante métodos confiables.

Los sistemas de absorción de SO_2 y NH_3 no son adecuados para llevar a cabo la com-

4.4. Comparación entre valores experimentales y calculados

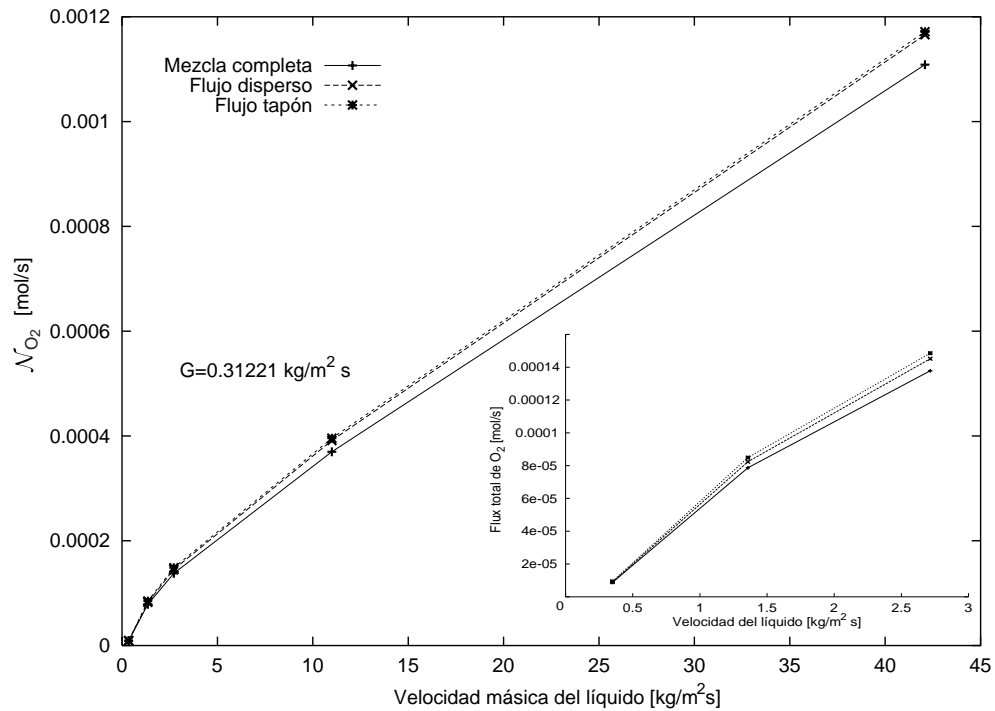


Figura 4.13: Flujo total de masa en absorción de O_2 , serie O2.

paración entre los valores calculados y los experimentales, ya en la mayoría de los casos el balance global de materia no se cumple, lo que es una limitante al momento de hacer la comparación. En estos sistemas se mide la composición del soluto en la corriente gaseosa que entra y sale del contactor, así como en la corriente líquida efluente [30, 32]. La situación en la desorción de O_2 es diferente, ya que no se mide la composición de la fase vapor, se mide la composición en la fase líquida a la entrada y la salida del contactor con el fin de determinar la cantidad de oxígeno captado por la corriente gaseosa. Según lo expuesto en la fuente de los datos, se miden las concentraciones en la fase líquida con un error de $\pm 1\%$ [33]. También hay que considerar que en la solución de todos los casos se supone que el aire está seco compuesto por 21 % mol de O_2 y 79 % mol de N_2 .

En la primera parte de esta exposición se tomarán los resultados de un solo caso, del cual se presentará la información detallada que se calcula con la implementación hecha para modelar la influencia de la dispersión axial en la separación. El caso seleccionado para este fin es el etiquetado como O2-5, que según lo expuesto en la Tabla 4.9 tiene el mayor acercamiento a flujo tapón, donde el efecto de la dispersión axial es menor. En las secciones anteriores se mostró información referente sólo a la especie que principalmente se transfiere. En realidad el cálculo se hace para todas las especies presentes en el sistema, que para este caso son H_2O , O_2 y N_2 . El sistema se resolvió empleando cuatro segmentos de no-equilibrio, mismos que mostraron ser suficientes para llevar a cabo la simulación. Para este sistema los flujos de masa a través de la interfaz en los diferentes segmentos se proporcionan en la Tabla

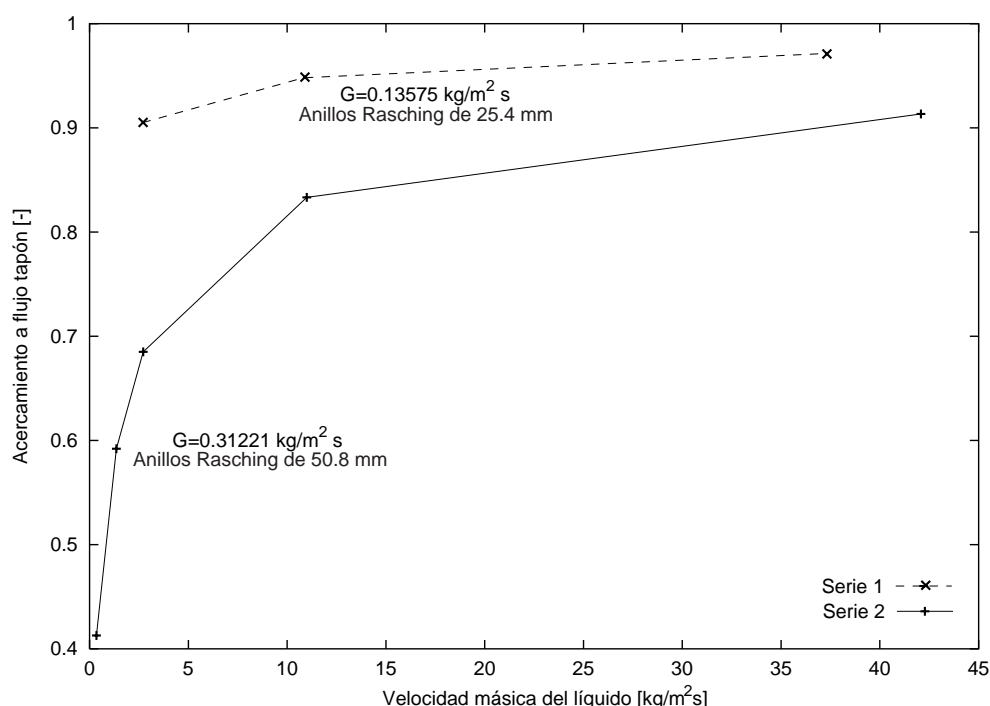


Figura 4.14: Acercamiento a flujo tapón, series O1 y O2.

4.11, el signo negativo en el flujo refleja la dirección de transporte, indicando transferencia de masa de la fase líquida hacia la fase gaseosa. En este caso, aparte de la desorción de oxígeno, existe evaporación de una cierta cantidad de agua. Esto ocurre debido a que en las simulaciones se ha supuesto que la mezcla gaseosa alimentada está seca. También se predice una pequeña absorción de N_2 en la fase líquida. Los segmentos se numeran del 2 al 5 debido a que los segmentos terminales 1 y 6 se emplean sólo para cumplir las especificaciones del absorbedor, tal como se describe en la Sección 3.1. Para este sistema las composiciones de la fase líquida y gas se muestran en la Tabla 4.12 donde se observa que la corriente líquida se va empobreciendo en oxígeno. También se observa la variación en la composición de las demás especies a lo largo de la columna. Las composiciones en la interfaz se proporcionan en esa misma tabla. Las composiciones de las corrientes en la simulación se proporcionan en la Tabla 4.10 donde se verifica que la desorción ocurre. Las corrientes se nombran tal como se indicó en la Figura 4.1.

En la segunda parte de la exposición, se muestran los flujos de O_2 en la corriente de salida del contactor para patrones de flujo en mezcla completa, flujo disperso, flujo tapón y su comparación con los valores obtenidos experimentalmente. En la Tabla 4.13 se presentan los resultados de los casos O2-1 y O2-5, estos se seleccionaron por tener comportamientos extremos, ya que en el primero se tiene el menor acercamiento a flujo tapón y en el segundo el mayor acercamiento. Los valores tabulados en la primera columna corresponden con la cantidad de O_2 contenida en la corriente líquida alimentada al contactor, la segunda columna muestra el O_2 sobrante determinado experimentalmente, el resto de las columnas muestra

4.4. Comparación entre valores experimentales y calculados

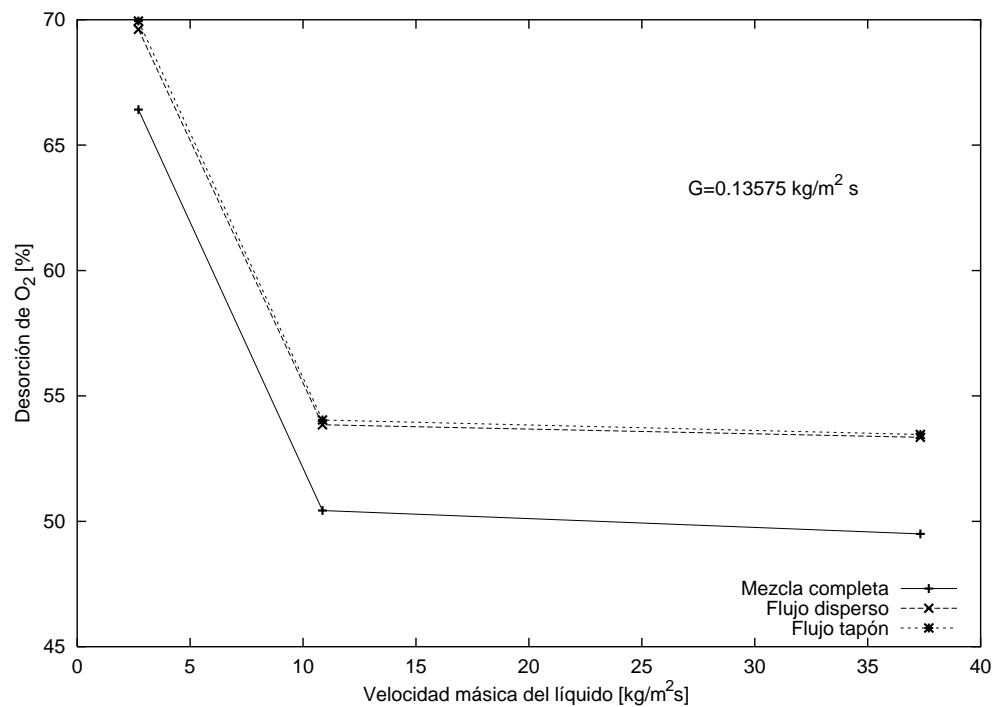
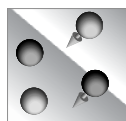


Figura 4.15: Efecto en la absorción de O_2 , serie O1.

los resultados con los diversos patrones de flujo. En los resultados obtenidos suponiendo que existe mezcla completa se subestima la desorción de O_2 , misma que se sobreestima al modelar la columna suponiendo que se tiene flujo tapón. Así pues, al considerar flujo disperso se tiene una mayor cercanía con lo reportado experimentalmente sin subestimar la separación. Al observar los órdenes de magnitud de la masa transferida puede objetarse que la consideración de cualquiera de los patrones de flujo produce resultados equivalentes desde un punto de vista puramente ingenieril. Esto es cierto para los sistemas que se han estudiado aquí, pero no puede generalizarse a todos. En este trabajo se ha expuesto un procedimiento que permite modelar la presencia de flujo no-ideal en columnas empacadas operando a contracorriente donde ocurra cualquier tipo de separación. Este procedimiento se probó con sistemas sencillos donde los efectos no son muy notables, pero esta conclusión no se puede generalizar a otros sistemas de separación, tales como la destilación multicomponente.



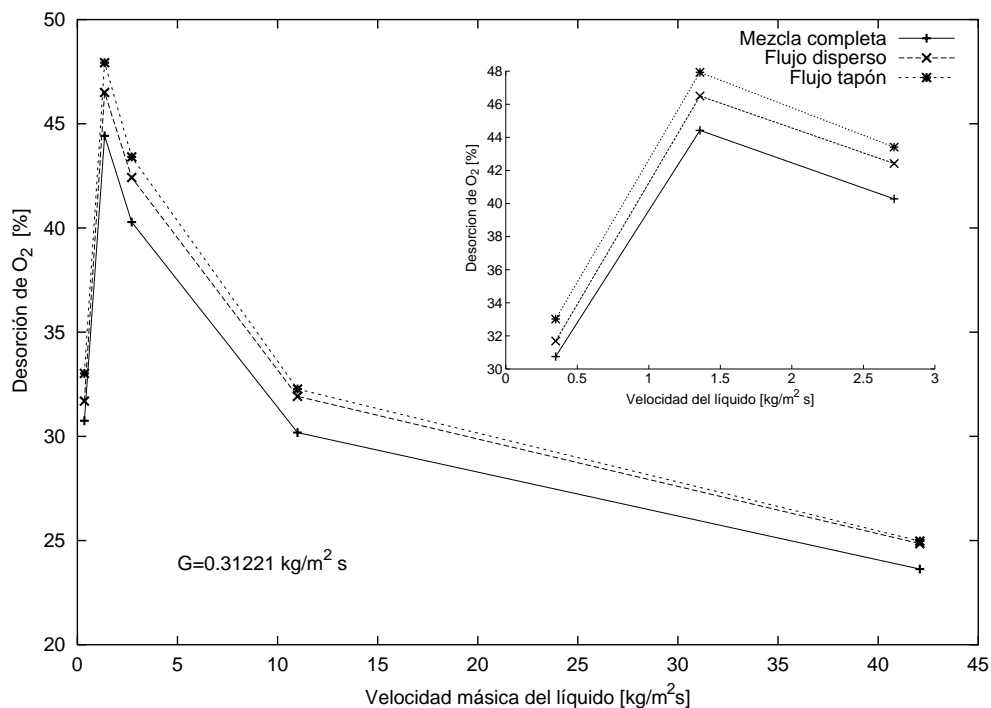


Figura 4.16: Efecto en la absorción de O₂, serie O2.

Tabla 4.10: Tabla de corrientes para el caso O2-5.

	Ali_Gas	Ali_Liq	Sal_Gas	Sal_Liq
T (K)	298.15	296.05	296.75	297.80
P (bar)	1.0133	1.0133	1.0133	1.0133
FracVap	1.0000	0.00000	1.0000	0.00000
Flujo (mol/s)				
H ₂ O	0.000000	473.439	0.565264×10^{-1}	473.382
O ₂	0.460600	0.469110×10^{-2}	0.461766	0.352523×10^{-2}
N ₂	1.73280	0.000000	1.73088	0.191953×10^{-2}
Total	2.19340	473.443	2.24917	473.388
Fracciones mol				
H ₂ O	0.000000	0.999990	0.251321×10^{-1}	0.999988
O ₂	0.209994	0.990847×10^{-5}	0.205305	0.744682×10^{-5}
N ₂	0.790006	0.000000	0.769563	0.405488×10^{-5}

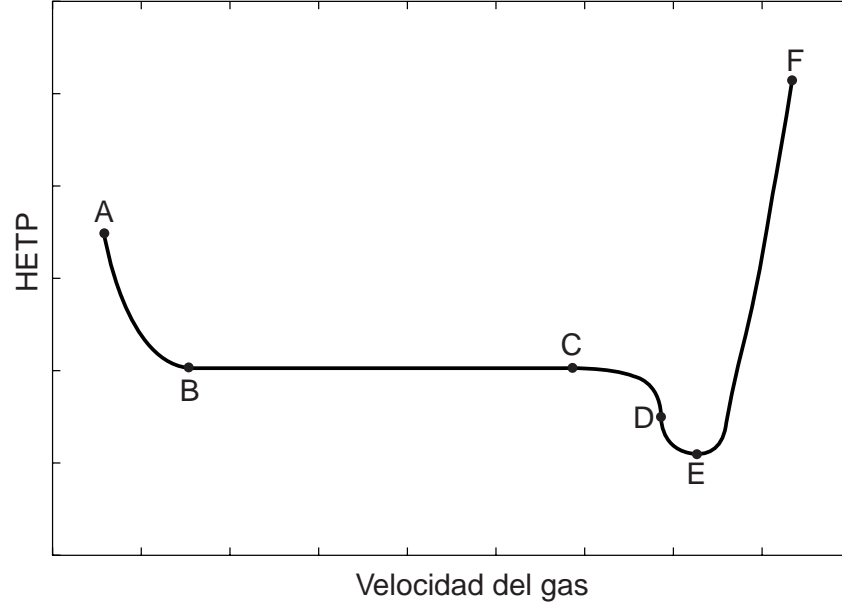


Figura 4.17: HETP característico de columnas empacadas. Se muestra la eficiencia de separación típica en una columna empacada en términos del HETP [26, 31]. Entre A y B se tiene una baja eficiencia debido que existe canalización. El punto C es el punto de carga. En el punto E se tiene máxima eficiencia. De E a F el empaque empieza a inundarse y la eficiencia decae rápidamente.

Tabla 4.11: Flujo de masa para el caso O2-5.

Segmento	$\mathcal{N}_{\text{H}_2\text{O}}$ mol/s	\mathcal{N}_{O_2} mol/s	\mathcal{N}_{N_2} mol/s
2	$-0.5189824 \times 10^{-2}$	$-0.3552295 \times 10^{-3}$	0.5898304×10^{-3}
3	$-0.9251129 \times 10^{-2}$	$-0.3089412 \times 10^{-3}$	0.5104199×10^{-3}
4	$-0.1579334 \times 10^{-1}$	$-0.2684872 \times 10^{-3}$	0.4404305×10^{-3}
5	$-0.2629210 \times 10^{-1}$	$-0.2332099 \times 10^{-3}$	0.3788473×10^{-3}

Tabla 4.12: Composiciones en la fase y la interfaz para el caso O2-5.

Segmento	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	x_{O_2}	x_{N_2}
2	0.99999	0.91583×10^{-5}	0.12458×10^{-5}
3	0.99999	0.85059×10^{-5}	0.23240×10^{-5}
4	0.99999	0.79390×10^{-5}	0.32544×10^{-5}
5	0.99999	0.74468×10^{-5}	0.40549×10^{-5}
Segmento	$y_{\text{H}_2\text{O}}$	y_{O_2}	y_{N_2}
2	0.25132×10^{-1}	0.20530	0.76956
3	0.22875×10^{-1}	0.20560	0.77153
4	0.18829×10^{-1}	0.20629	0.77488
5	0.11846×10^{-1}	0.20762	0.78053
Segmento	$x_{\text{H}_2\text{O}}^I$	$x_{\text{O}_2}^I$	$x_{\text{N}_2}^I$
2	0.99999	0.47867×10^{-5}	0.90206×10^{-5}
3	0.99999	0.47510×10^{-5}	0.89701×10^{-5}
4	0.99999	0.47164×10^{-5}	0.89199×10^{-5}
5	0.99999	0.46827×10^{-5}	0.88700×10^{-5}
Segmento	$y_{\text{H}_2\text{O}}^I$	$y_{\text{O}_2}^I$	$y_{\text{N}_2}^I$
2	0.28772×10^{-1}	0.20481	0.76642
3	0.29385×10^{-1}	0.20446	0.76615
4	0.30009×10^{-1}	0.20414	0.76585
5	0.30644×10^{-1}	0.20384	0.76551

Tabla 4.13: Comparación entre valores calculados y experimentales.

Caso	Moles de O ₂ alimentados mol/s	Sobrante experimental mol/s	Mezcla completa mol/s	Flujo disperso mol/s	Flujo tapón mol/s
O21	2.8505×10^{-5}	1.9644×10^{-5}	1.9739×10^{-5}	1.9472×10^{-5}	1.9092×10^{-5}
O25	4.6911×10^{-3}	3.5450×10^{-3}	3.5825×10^{-3}	3.5252×10^{-3}	3.5198×10^{-3}

Conclusiones y recomendaciones

Conclusiones

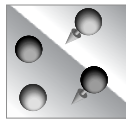
En el presente trabajo se ha descrito un modelo para simular la dispersión axial en columnas empacadas, tomando como base el número de Bodenstein dentro del contexto de la formulación de Maxwell–Stefan para sistemas multicomponente. El modelo se implementó para evaluar el efecto del flujo disperso en la eficiencia de separación en un conjunto de casos de estudio tomados de la literatura. Para esto se hicieron una serie de simplificaciones válidas a la forma generalizada de las ecuaciones de los segmentos de no-equilibrio. Se estudió el efecto de la dispersión axial en base a la aproximación a flujo tapón, esta es una medida de efecto de la dispersión axial en el grado de separación. Se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- El modelo de dispersión descrito tiene la capacidad de simular un estado intermedio entre la mezcla completa y el flujo tapón haciendo uso de un solo parámetro, el número de Bodenstein.
- El efecto del flujo disperso en la separación depende en gran medida del orden de magnitud de los factores de corrección $[\Phi^V]$ y $[\Phi^L]$. Estos a su vez dependen del orden de magnitud de los números de transferencia, que están relacionados con las propiedades de transporte de la mezcla y con las características del dispositivo de contacto.
- En la absorción de SO_2 y de NH_3 se muestra un efecto moderado del flujo disperso en la eficiencia de la separación, al observarse una variación de la aproximación a flujo tapón entre 0.87 y 0.98. En la desorción de O_2 el efecto de la dispersión axial es importante, la aproximación a flujo tapón varía entre 0.41 y 0.97. Cada sistema presenta un comportamiento particular en función del orden de magnitud de las matrices $[\Phi^V]$, $[\Phi^L]$ y del número de Bodenstein de cada fase.
- Es muy importante considerar la presencia de un patrón de flujo en la simulación de unidades de separación mediante segmentos de no-equilibrio. Al considerar en forma simplista que existe mezcla completa en cada segmento, se subestima la separación en un contactor gas-líquido simulado por medio de segmentos de no-equilibrio.

Recomendaciones

Se hacen las siguientes recomendaciones para trabajos futuros:

- Extender el modelo de dispersión a separaciones reactivas, tanto para reacciones que ocurren en la región de la interfaz como para aquellas que ocurren en el seno de la fase.
- Implementar el modelo de dispersión para la simulación de la destilación multicomponente en columnas empacadas, situación donde las simplificaciones hechas en este trabajo no son válidas y los efectos térmicos son importantes. En este caso no es posible ignorar el balance de energía en la fase y la interfaz.
- Hacer la comparación entre el modelo de dispersión aquí descrito, que es una formulación *relativamente simple*, con los modelos basados en celdas de no-equilibrio. Evaluar el impacto en la separación en columnas empacadas empleando ambas formulaciones.



A

Cálculo de propiedades y coeficientes

En este apéndice se exponen los metodos empleados para el cálculo de las propiedades físicas y de transporte necesarias para modelar la absorción de gases mediante segmentos de no-equilibrio. Adicionalmente se exponen los modelos empleados para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa, tanto para empaques aleatorios como estructurados.

A.1. Propiedades de transporte

A.1.1. Cálculo de los coeficientes de difusión de Maxwell–Stefan

El término \mathcal{D}_{ij} es el coeficiente de difusión de Maxwell–Stefan y \mathbf{d}_i es el vector de fuerzas impulsoras. Para sistemas ideales $\mathbf{d}_i = \nabla x_i$. Para sistemas no ideales donde se ignora el efecto de las fuerzas de presión, las fuerzas externas y mutuas, el vector de fuerzas impulsoras está dado por

$$\mathbf{d}_i = \frac{x_i}{RT} \nabla_{T,P} \mu_i \quad (\text{A.1})$$

las ecuaciones de Maxwell–Stefan pueden también escribirse su forma matricial

$$(\mathbf{J}) = -c_t [\mathbf{B}]^{-1} [\Gamma] (\nabla \mathbf{x}) \quad (\text{A.2})$$

para calcular el valor de los coeficientes de Maxwell–Stefan se hace uso de las siguientes propiedades: para mezclas de gases ideales \mathcal{D}_{ij} es independiente de la composición, para mezclas de líquidos no ideales \mathcal{D}_{ij} depende de la composición, pero \mathcal{D}_{ij}^o que es el coeficiente a dilución infinita es independiente de la composición. Así, para un sistema binario las ecuaciones de Maxwell–Stefan tienen la siguiente forma

$$J_1 = -c_t B^{-1} \Gamma \nabla x_1 \quad (\text{A.3})$$

al comparar con la ley de Fick

$$J_1 = -c_t D \nabla x_1 \quad (\text{A.4})$$

concluimos que [12]

$$D = B^{-1} \Gamma = \mathcal{D} \Gamma \quad (\text{A.5})$$

para sistemas ideales, donde el factor termodinámico Γ es la unidad

$$D = \mathcal{D} \quad (\text{A.6})$$

lo que nos permite hacer uso tanto de las correlaciones existentes para D así como de los valores experimentales reportados en la literatura de los coeficientes de difusión de Fick. Los coeficientes calculados pueden emplearse en situaciones donde no se tienen gases ideales, ya que posteriormente se corrige el transporte de masa con el factor termodinámico.

En el caso de los líquidos, hacemos uso de la Ec. A.5 con el conocimiento de que el valor del factor termodinámico Γ depende sensiblemente del modelo que se emplee para calcular la actividad del líquido. Muchos de los métodos que permiten predecir \mathcal{D} en soluciones concentradas intentan hacerlo mediante la combinación de los coeficientes a dilución infinita \mathcal{D}^o , los que pueden estimarse por medio de correlaciones teóricas o empíricas. Para sistemas binarios el modelo más sencillo, propuesto por Caldwell y Babb, involucra una combinación lineal

$$\mathcal{D}_{12} = x_2 \mathcal{D}_{12}^o + x_1 \mathcal{D}_{21}^o \quad (\text{A.7})$$

pero la relación que proporciona mejores resultados es la de Vignes que tiene la siguiente forma

$$\mathcal{D}_{12} = (\mathcal{D}_{12}^o)^{x_2} (\mathcal{D}_{21}^o)^{x_1} \quad (\text{A.8})$$

para sistemas multicomponente, es necesario generalizar la ecuación de Vignes tal como lo proponen Wesselingh y Krishna [12]

$$\mathcal{D}_{ij} = \prod_{k=1}^C (\mathcal{D}_{ij, x_k \rightarrow 1})^{x_k} \quad (\text{A.9})$$

donde $\mathcal{D}_{ij, x_k \rightarrow 1}$ son los valores límites de los coeficientes de Maxwell–Stefan en una mezcla donde el componente k está presente en exceso. La ecuación anterior puede reducirse a la relación de Vignes para sistemas binarios cuando $(x_i + x_j) \rightarrow 1$ y $x_k \rightarrow 0$. Así, las dos difusividades límite i – j se identifican con las difusividades a dilución infinita i – j

$$\mathcal{D}_{ij, x_j \rightarrow 1} = \mathcal{D}_{ij}^o \quad (\text{A.10})$$

$$\mathcal{D}_{ij, x_i \rightarrow 1} = \mathcal{D}_{ji}^o \quad (\text{A.11})$$

al sustituir estos límites en la ecuación generalizada de Vignes tenemos

$$\mathcal{D}_{ij} = (\mathcal{D}_{ij}^o)^{x_j} (\mathcal{D}_{ji}^o)^{x_i} \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i, j}}^C (\mathcal{D}_{ij, x_k \rightarrow 1})^{x_k} \quad (\text{A.12})$$

resta encontrar una expresión para el término $\mathcal{D}_{ij, x_k \rightarrow 1}$ que es la difusividad límite. En este sentido existen dos caminos, uno propuesto por Wesselingh y Krishna donde

$$\mathcal{D}_{ij, x_k \rightarrow 1} = \sqrt{\mathcal{D}_{ij}^o \mathcal{D}_{ji}^o} \quad (\text{A.13})$$

en cuyo caso

$$\mathcal{D}_{ij} = (\mathcal{D}_{ij}^o)^{\frac{1+x_j-x_i}{2}} (\mathcal{D}_{ji}^o)^{\frac{1+x_i-x_j}{2}} \quad (\text{A.14})$$

y el otro propuesto por Kooijman y Taylor [34] donde

$$\mathcal{D}_{ij, x_k \rightarrow 1} = \sqrt{\mathcal{D}_{ik}^o \mathcal{D}_{jk}^o} \quad (\text{A.15})$$

con lo que

$$\mathcal{D}_{ij} = (\mathcal{D}_{ij}^o)^{x_j} (\mathcal{D}_{ji}^o)^{x_i} \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i, j}}^C (\mathcal{D}_{ik}^o \mathcal{D}_{jk}^o)^{\frac{x_k}{2}} \quad (\text{A.16})$$

tanto Wesselingh y Krishna como Kooijman y Taylor aseguran que su generalización predice de manera aceptable los coeficientes de Maxwell–Stefan.

A.1.2. Coeficientes de difusión binaria para gases

Los coeficientes de difusión binaria pueden calcularse mediante varios procedimientos. La selección de uno u otro método depende de las características de los pares involucrados. Es importante recordar que estos coeficientes son independientes de la composición. El método de Chapman–Cowling se aplica a mezclas de gases no polares mediante la siguiente ecuación [35]

$$D_{A,B} = \mathcal{K} T^{3/2} \frac{[(M_A + M_B) / (M_A M_B)]^{1/2}}{P \sigma_{A,B}^2 \Omega_D} \quad (\text{A.17})$$

donde M_A y M_B son los pesos moleculares, P la presión en atm, T la temperatura en K, $\sigma_{A,B}$ el diámetro de colisión en Angström, Ω_D la integral de colisión y $\mathcal{K} = 0.001858$. La integral de colisión puede calcularse a partir de la siguiente correlación desarrollada por Neufeld, Janzen y Aziz

$$\Omega_D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)} \quad (\text{A.18})$$

$$T^* = \frac{kT}{\epsilon_{A,B}} \quad (\text{A.19})$$

$$\epsilon_{A,B} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B} \quad (\text{A.20})$$

$$\sigma_{A,B} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (\text{A.21})$$

los valores de σ y ϵ se pueden estimar a partir de las relaciones propuestas por Tee, Gotoh y Steward

$$\sigma \left(\frac{P_C}{T_C} \right)^{1/3} = 2.3551 - 0.087\omega \quad (\text{A.22})$$

$$\frac{\epsilon}{k T_C} = 0.7915 + 0.1693\omega \quad (\text{A.23})$$

las constantes de la Ec. A.18 se proporcionan en la Tabla A.1. Una mejora a la ecuación de Chapman–Cowling es la propuesta por Wilke y Lee, donde la constante \mathcal{K} se cambia por el siguiente término

$$\mathcal{K} = 0.00217 - 0.00050 \sqrt{\frac{M_A + M_B}{M_A M_B}} \quad (\text{A.24})$$

esta modificación es aplicable sólo en el caso de tener gases no polares. Si se tienen gases polares, puede recurrirse a la modificación de Brokaw, misma que emplea la ecuación de Chapman–Cowling con una relación alternativa para la integral de colisión

$$\Omega'_D = \Omega_D + \frac{0.19\delta_{A,B}^2}{T^*} \quad (\text{A.25})$$

$$\delta = \frac{1940\eta^2}{V_b T_b} \quad (\text{A.26})$$

$$\frac{\epsilon}{k} = 1.18 (1 + 1.3\delta^2) T_b \quad (\text{A.27})$$

$$\sigma = \left(\frac{1.585V_b}{1 + 1.3\delta^2} \right)^{1/3} \quad (\text{A.28})$$

$$\delta_{A,B} = \sqrt{\delta_A \delta_B} \quad (\text{A.29})$$

$$\frac{\epsilon_{A,B}}{k} = \sqrt{\frac{\epsilon_A}{k} \frac{\epsilon_B}{k}} \quad (\text{A.30})$$

$$\sigma_{A,B} = \sqrt{\sigma_A \sigma_B} \quad (\text{A.31})$$

donde Ω_D se calcula con la Ec. A.18. Los términos V_b y T_b representan el volumen molar a la temperatura de ebullición y la temperatura de ebullición respectivamente. Este volumen puede calcularse a partir de un modelo para la densidad de líquido. Otro procedimiento ampliamente usado para el cálculo de las difusividades en la fase gas es el método de Fuller [35]

$$D_{A,B} = \frac{0.00143T^{1.75}}{\sqrt{M_{A,B}} \left(v_A^{1/3} + v_B^{1/3} \right)^2} \quad (\text{A.32})$$

donde $M_{A,B}$ se define mediante la siguiente relación

$$M_{A,B} = \frac{2}{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad (\text{A.33})$$

y v_i son los volúmenes moleculares de Fuller para difusión los cuales son calculados mediante las contribuciones aditivas de la Tabla A.2, donde se muestran valores particulares para algunas moléculas simples.

Tabla A.1: Constantes de la Ec. A.18 para el cálculo de la función de colisión.

Constante	Valor
<i>A</i>	1.06036
<i>B</i>	0.15610
<i>C</i>	0.19300
<i>D</i>	0.47635
<i>E</i>	1.03587
<i>F</i>	1.52996
<i>G</i>	1.76474
<i>H</i>	3.89411

A.1.3. Coeficientes de difusión de líquidos a dilución infinita

Para una mezcla binaria entre el soluto *A* y el solvente *B*, el coeficiente de difusión $D_{A,B}^{\circ}$ representa la difusión de *A* infinitamente diluido en el solvente *B*. En la práctica ingenieril, el método más antiguo y más ampliamente usado para correlacionar el coeficiente de difusión a dilución infinita es de Wilke–Chang, mismo que es una modificación empírica de la ecuación de Stokes–Einstein [35]

$$D_{A,B}^{\circ} = \frac{7.4 \times 10^{-8} \sqrt{\phi M_B T}}{\eta_B V_A^{0.6}} \quad (\text{A.34})$$

las unidades del coeficiente son cm²/s. Las demás propiedades tienen las siguientes unidades

- M_B , peso molecular del solvente (g/mol)
- T , temperatura (K)
- η_B , viscosidad del solvente (cP)
- V_A , volumen molar del soluto a su temperatura normal de ebullición (cm³/mol)
- ϕ , factor de asociación del solvente (adimensional)

los valores recomendados del factor de asociación son 2.26 para agua, 1.9 para metanol, 1.5 para etanol y 1.0 si el solvente no se asocia.

A.2. Modelos para el cálculo de propiedades de compuestos puros

Las propiedades de los compuestos puros se calculan mediante las siguientes relaciones. Las constantes son tomadas de la literatura [36].

- C_p del gas [J/molK, K]

$$C_{pV} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4$$

Tabla A.2: Volúmenes moleculares de Fuller para difusión.

Contribución atómica y estructural al volumen molecular			
C	15.90	F	14.70
H	2.31	Cl	21.00
O	6.11	Br	21.90
N	4.54	I	29.80
Anillo	-18.30	S	22.90
Volúmenes de moléculas simples			
He	2.67	CO	18.00
Ne	5.98	CO ₂	26.90
Ar	16.20	N ₂ O	35.90
Kr	24.50	NH ₃	20.70
Xe	32.70	H ₂ O	13.10
H ₂	6.12	SF ₆	71.30
D ₂	6.84	Cl ₂	38.20
N ₂	18.50	Br ₂	69.00
O ₂	16.30	SO ₂	41.80
Aire	19.70		

- Cp del líquido [J/molK, K]

$$Cp_L = A + BT + CT^2 + DT^3$$

- Entalpía de vaporización [J/mol,K]

$$\Delta H_{vap} = A \left(1 - \frac{T}{T_C} \right)^n$$

- Densidad de líquido –Ecuación modificada de Rackett– [kg/m³, K]

$$\rho = AB^{-\left(1-\frac{T}{T_C}\right)^n}$$

- Tensión superficial [Pa·m, K]

$$\sigma = A \left(1 - \frac{T}{T_C} \right)^n$$

- Viscosidad del gas [Pa·s, K]

$$\eta_V = A + BT + CT^2$$

- Viscosidad del líquido [Pa·s, K]

$$\log_{10} \eta_L = A + \frac{B}{T} + CT + DT^2$$

- Conductividad térmica del gas [W/mK, K]

$$\lambda_G = A + BT + CT^2$$

- Conductividad térmica del líquido orgánico [W/mK, K]

$$\log_{10} \lambda_L = A + B \left[1 - \frac{T}{C} \right]^{\frac{2}{7}}$$

- Conductividad térmica del líquido inorgánico [W/mK, K]

$$\lambda_L = A + BT + CT^2$$

- Presión de vapor [bar, K]

$$\log P^o = A + \frac{B}{T} + C \log T + DT + ET^2$$

A.3. Cálculo de las propiedades de las mezclas

Las propiedades de las mezclas se calculan a partir de las propiedades de los compuestos puros mediante el empleo de las reglas de mezclado descritas en esta sección. Estos métodos se basan en modelos ampliamente conocidos y probados [35]. También se muestran los procedimientos de corrección de las propiedades por efecto de la presión.

A.3.1. Corrección de la conductividad térmica por efecto de la presión

Para la corrección de la conductividad térmica por efecto de la presión se emplea una correlación de exceso de conductividad térmica

$$\lambda - \lambda^o = f(\rho) \quad (\text{A.35})$$

donde λ^o es la conductividad térmica del gas a baja presión. Las correlaciones para la conductividad térmica de exceso son

$$(\lambda - \lambda^o) \Gamma Z_c^5 = 1.22 \times 10^{-2} [\exp(0.535\rho_r) - 1] \quad \text{si } \rho_r < 0.5 \quad (\text{A.36})$$

$$(\lambda - \lambda^o) \Gamma Z_c^5 = 1.14 \times 10^{-2} [\exp(0.67\rho_r) - 1.069] \quad \text{si } 0.5 < \rho_r < 2.0 \quad (\text{A.37})$$

$$(\lambda - \lambda^o) \Gamma Z_c^5 = 2.60 \times 10^{-3} [\exp(1.155\rho_r) + 2.016] \quad \text{si } 2.0 < \rho_r < 2.8 \quad (\text{A.38})$$

λ está en W/(m·K), Z_c es la compresibilidad crítica y ρ_r es la densidad reducida $\rho/\rho_c = V_c/V$. La función Γ se define de la siguiente forma

$$\Gamma = 210 \left(\frac{T_c M^3}{P_c^4} \right)^{1/6} \quad (\text{A.39})$$

donde T_c está en K, M en g/mol y P_c en bar.

A.3.2. Conductividad térmica de mezclas gaseosas

Para calcular la conductividad térmica de mezclas gaseosas se emplea la regla de Wassiljewa

$$\lambda_m = \sum_{i=1}^C \frac{y_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^C y_j A_{i,j}} \quad (\text{A.40})$$

aquí y_i es la fracción mol de los componentes, λ_m es la conductividad térmica de la mezcla y $A_{i,j}$ es un factor definido de la siguiente forma según Mason y Saxena [35].

$$A_{i,j} = \varpi_{i,j} \quad (\text{A.41})$$

$$\varpi_{i,j} = \frac{\left[1 + (\eta_i/\eta_j)^{1/2} (M_j/M_i)^{1/4}\right]^2}{[8(1 + M_i/M_j)]^{1/2}} \quad (\text{A.42})$$

A.3.3. Viscosidad de mezclas gaseosas a baja presión

Esta corrección propuesta por Reichenberg incorpora elementos de la teoría cinética de los gases, además de incluir un término de corrección por polaridad. La viscosidad de mezclas está dada por la siguiente ecuación

$$\eta_m = \sum_{i=1}^C K_i \left(1 + 2 \sum_{j=1}^{i-1} H_{i,j} K_j \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^C \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^C H_{i,j} H_{i,k} K_j K_k \right) \quad (\text{A.43})$$

donde η_m es la viscosidad de la mezcla de C componentes, η_i es la viscosidad de la especie i , y_i su fracción mol y M_i su peso molecular. Se tienen además las siguientes definiciones

$$K_i = \frac{y_i \eta_i}{y_i + \eta_i \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^C y_k H_{i,k} [3 + (2M_k/M_i)]} \quad (\text{A.44})$$

$$U_i = \frac{[1 + 0.36 T_{ri} (T_{ri} - 1)]^{1/6} F_{Ri}}{(T_{ri})^{1/2}} \quad (\text{A.45})$$

$$C_i = \frac{M_i^{1/4}}{(\eta_i U_i)^{1/2}} \quad (\text{A.46})$$

$T_{ri} = T/T_{ci}$ y F_{Ri} es un factor de corrección por polaridad

$$F_{Ri} = \frac{T_{ri}^{3.5} + (10\xi_{ri})^7}{T_{ri}^{3.5} [1 + (10\xi_{ri})^7]} \quad (\text{A.47})$$

el término ξ_{ri} es el momento dipolar reducido definido como

$$\xi_{ri} = 52.46 \frac{\xi_i^2 P_{Ci}}{T_{Ci}^2} \quad (\text{A.48})$$

donde ξ_i está en debyes, P_{C_i} en bar y T_{C_i} en K. Los coeficientes $H_{i,j}$ se calculan con las siguientes ecuaciones

$$H_{i,j} = (C_i + C_j)^2 \frac{[1 + 0.36T_{rij}(T_{rij} - 1)]^{1/6} F_{Rij}}{(T_{rij})^{1/2}} \left[\frac{M_i M_j}{32(M_i + M_j)^3} \right]^{1/2} \quad (\text{A.49})$$

$$H_{j,i} = H_{i,j} \quad (\text{A.50})$$

donde

$$T_{rij} = \frac{T}{(T_{C_i} T_{C_j})^{1/2}} \quad (\text{A.51})$$

$$\xi_{rij} = (\xi_{ri} \xi_{rj})^{1/2} \quad (\text{A.52})$$

finalmente, F_{Rij} se calcula con la Ec. A.47 sustituyendo T_{ri} por T_{rij} y ξ_{ri} por ξ_{rij} .

A.3.4. Corrección de la viscosidad gaseosa por efecto de la presión

Esta corrección se hace mediante el método de Reichenberg; la corrección se calcula con la relación η/η^0 , donde η^0 es la viscosidad a baja presión

$$\frac{\eta}{\eta^0} = 1 + Q \frac{AP_r^{3/2}}{BP_r + (1 + CP_r^D)^{-1}} \quad (\text{A.53})$$

las constantes A , B , C y D son función de la temperatura reducida

$$A = \frac{\alpha_1}{T_r} \exp(\alpha_2 T_r^a) \quad (\text{A.54})$$

$$B = A(\beta_1 T_r - \beta_2) \quad (\text{A.55})$$

$$C = \frac{\gamma_1}{T_r} \exp(\gamma_2 T_r^c) \quad (\text{A.56})$$

$$D = \frac{\delta_1}{T_r} \exp(\delta_2 T_r^d) \quad (\text{A.57})$$

$$Q = \begin{cases} 1 - 5.655\xi_r & \text{fluidos polares} \\ 1.00 & \text{fluidos no polares} \end{cases} \quad (\text{A.58})$$

donde ξ_r es el momento dipolar reducido. Las constantes del modelo se muestran en la Tabla A.3.

Tabla A.3: Constantes del modelo de Reichenberg.

α_1	$=$	1.9824×10^{-3}	α_2	$=$	5.2683	a	$=$	-0.5767	β_1	$=$	1.6552
β_3	$=$	1.2760	γ_1	$=$	0.1319	γ_2	$=$	3.7035	c	$=$	-79.8678
δ_1	$=$	2.9496	δ_2	$=$	2.9190	d	$=$	-16.6169			

A.4. Conductividad térmica de mezclas líquidas

Para calcular la conductividad térmica de mezclas líquidas se hace uso de la regla de combinación de Vredeveld. En ella la conductividad térmica de la mezcla se calcula con la siguiente expresión

$$\lambda_m = \left(\sum_i^C w_i \lambda_i^{-2} \right)^{-1/2} \quad (\text{A.59})$$

donde w_i es la fracción mol del componente i , en tanto que λ_i es la conductividad térmica del fluido puro.

A.5. Tensión superficial de mezclas

La tensión superficial de mezclas puede calcularse mediante una regla empírica simple propuesta por Hadden

$$\sigma_m^r = \sum_{j=1}^C x_j \sigma_j^r \quad (\text{A.60})$$

el valor por omisión de r es 1, pero puede usarse un valor entre -1 y -3 .

A.6. Cálculo de coeficientes de transferencia de masa en columnas empacadas

Los métodos para estimar los coeficientes de transferencia de masa en columnas empacadas empleados en este trabajo son los siguientes [12]

- correlación de Onda et al. para empaques aleatorios
- correlación de Bravo y Fair para empaques aleatorios
- correlación de Bravo, Rocha y Fair para empaques estructurados.

A.6.1. Correlación de Onda et al. para empaques aleatorios

La correlación de Onda et al. (1968) fue desarrollada para absorción de gas, desorción y vaporización en columnas con empaques aleatorios. Los coeficientes para la fase vapor se obtienen de la siguiente ecuación

$$\frac{k^V}{a_p D^V} = A \text{Re}_V^{0.7} \text{Sc}_V^{0.333} (a_p d_p)^{-2} \quad (\text{A.61})$$

donde d_p es el tamaño nominal del empaque y a_p el área específica. El parámetro A es una constante numérica que toma el valor de 2.0 si $d_p < 0.012\text{m}$ y de 5.23 en caso contrario. Los

números adimensionales se obtienen con las siguientes relaciones

$$\text{Re}_V = \frac{\rho_t^V u_V}{\eta^V a_p} \quad (\text{A.62})$$

$$\text{Sc}_V = \frac{\eta^V}{\rho_t^V D^V} \quad (\text{A.63})$$

donde u_V es la velocidad superficial del gas. Los coeficientes de transferencia de masa para el líquido se obtienen con la siguiente ecuación

$$k_L \left(\frac{\rho_t^L}{\eta_L g} \right)^{0.333} = 0.0051 (\text{Re}'_L)^{0.667} \text{Sc}_L^{-0.5} (a_p d_p)^{0.4} \quad (\text{A.64})$$

donde los números de Reynolds y Schmidt se calculan como sigue

$$\text{Sc}_L = \frac{\eta_L}{\rho_t^L D^L} \quad (\text{A.65})$$

$$\text{Re}'_L = \frac{\rho_t^L u_L}{\eta_L a'} \quad (\text{A.66})$$

el parámetro a' se calcula a partir de la correlación de Onda et al.

$$a' = a_p \left(1 - \exp \left[-1.45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma} \right)^{0.75} \text{Re}_L^{0.1} \text{Fr}_L^{-0.05} \text{We}_L^{0.2} \right] \right) \quad (\text{A.67})$$

donde σ es la tensión superficial del líquido y σ_c la tensión superficial crítica del empaque. Los números Reynolds, Froude y Weber se determinan a partir de las siguientes relaciones.

$$\text{Re}_L = \frac{\rho_t^L u_L}{\eta_L a_p} \quad (\text{A.68})$$

$$\text{Fr}_L = \frac{a_p u_L^2}{g} \quad (\text{A.69})$$

$$\text{We}_L = \frac{\rho_t^L u_L^2}{a_p \sigma} \quad (\text{A.70})$$

A.6.2. Correlación de Bravo y Fair para empaques aleatorios

Las correlaciones de Bravo y Fair (1982) se desarrollaron para estimar los coeficientes de transferencia de masa en la destilación en columnas rellenas con empaques aleatorios. El método se basa en las mismas relaciones de Onda et al. para la fase vapor, pero tiene una relación alterna para el parámetro a'

$$a' = 19.78 a_p (\text{Ca}_L \text{Re}_V)^{0.392} \left(\frac{\sqrt{\sigma}}{H^{0.4}} \right) \quad (\text{A.71})$$

donde H es la altura de la sección empacada y Ca_L el número de capilaridad que se calcula con la siguiente ecuación.

$$\text{Ca}_L = \frac{u_L \eta_L}{\sigma} \quad (\text{A.72})$$

A.6.3. Correlación de Bravo, Rocha y Fair para empaques estructurados

Las correlaciones mostradas a continuación [12] permiten calcular los coeficientes de transferencia de masa para empaques estructurados con una geometría similar a la mostrada en la Figura A.1. Aquí se emplea la correlación de Johnstone y Pigford para estimar el número de Sherwood de la fase vapor y posteriormente el coeficiente de transferencia de masa

$$\text{Sh} = 0.0338 \text{Re}_V^{0.8} \text{Sc}_V^{0.333} \quad (\text{A.73})$$

$$= \frac{k^V d_{eq}}{D^V} \quad (\text{A.74})$$

donde d_{eq} es el diámetro equivalente del canal definido como

$$d_{eq} = Bh \left[\frac{1}{B + 2S} + \frac{1}{2S} \right] \quad (\text{A.75})$$

donde B es la base del triángulo, S la longitud del lado del triángulo y h su altura. El número de Reynolds de la fase vapor se define de la siguiente forma

$$\text{Re}_V = \frac{d_{eq} \rho_t^V (u_{Ve} + u_{Le})}{\eta^V} \quad (\text{A.76})$$

aquí la velocidad específica de la fase vapor se define como sigue

$$u_{Ve} = \frac{u_V}{\epsilon \sin \theta} \quad (\text{A.77})$$

en este caso u_V es la velocidad superficial del fluido, ϵ la fracción hueca del empaque y θ el ángulo respecto a la horizontal. La velocidad específica del líquido se calcula con la siguiente relación basada en el flujo laminar de una película descendente

$$u_{Le} = \frac{3\Gamma}{2\rho_t^L} \left(\frac{(\rho_t^L)^2 g}{3\eta_L \Gamma} \right)^{0.333} \quad (\text{A.78})$$

donde Γ es el flujo de líquido por unidad lineal de perímetro

$$\Gamma = \frac{\rho_t^L u_L}{P A_t} \quad (\text{A.79})$$

A_t es el área transversal de la columna y P el perímetro definido como

$$P = \frac{4S + B}{Bh} \quad (\text{A.80})$$

la correlación emplea la teoría de penetración para calcular el coeficiente de transferencia de masa, supone que el tiempo de exposición es igual al tiempo necesario para que el líquido fluya entre las corrugaciones (la longitud del lado del canal)

$$k_L = 2 \left(\frac{D^L u_{Le}}{\pi S} \right)^{1/2} \quad (\text{A.81})$$

existe un punto importante a notar en esta correlación, los autores supusieron que toda la superficie del empaque está mojada, por ello $a' = a_p$, es decir que el área de la interfaz es igual a la superficie específica del empaque.

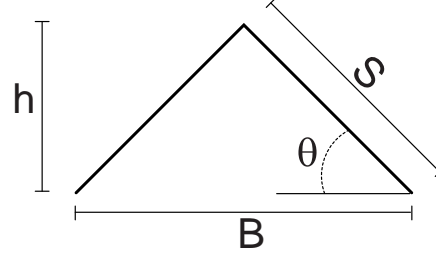


Figura A.1: Geometría del empaque estructurado. Sección transversal del canal.

A.7. Cálculo de coeficientes de transferencia de calor en columnas empacadas

Los coeficientes de transferencia de calor para la fase vapor y se determinan a partir de la analogía de Chilton–Colburn [28] que establece que

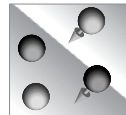
$$h^V = k^V \rho^V C_p^V (\text{Le}^V)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{A.82})$$

$$h^L = k^L \rho^L C_p^L \sqrt{\text{Le}^L} \quad (\text{A.83})$$

donde el número de Lewis se define por la siguiente relación

$$\begin{aligned} \text{Le} &= \frac{\text{Sc}}{\text{Pr}} \\ &= \frac{\lambda}{DC_p \rho} \end{aligned} \quad (\text{A.84})$$

en todos los casos k es el valor promedio de los coeficientes de transferencia de masa y D el valor promedio de las difusividades.



B

Elementos de la matriz $[\mathbb{J}]$

Se muestran en este apéndice todos los elementos de la matriz $[\mathbb{J}]$ para su aplicación en el método de corrección simultánea. Esta es necesaria para la implementación del método de Newton y también para el cálculo de la primera matriz jacobiana en el método de Broyden.

B.1. Elementos de $[\mathbb{J}]$ para etapas de equilibrio

B.1.1. Elementos de la submatriz $[\mathbf{A}]$

La submatriz $[\mathbf{A}]$ se relaciona con las derivadas parciales de las funciones respecto a las variables de la etapa $j - 1$. Para el balance de energía

$$\frac{\partial E_j}{\partial v_{i,j-1}} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (\text{B.1})$$

$$\frac{\partial E_j}{\partial T_{j-1}} = -L_{j-1} \frac{\partial H_{j-1}^L}{\partial T_{j-1}} \quad (\text{B.2})$$

$$\frac{\partial E_j}{\partial l_{i,j-1}} = -\frac{\partial (L_{j-1} H_{j-1}^L)}{\partial l_{i,j-1}} \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (\text{B.3})$$

para el balance de masa

$$\frac{\partial M_{i,j}}{\partial v_{k,j-1}} = 0 \quad k = 1, 2, \dots, C \quad (\text{B.4})$$

$$\frac{\partial M_{i,j}}{\partial T_{j-1}} = 0 \quad (\text{B.5})$$

$$\frac{\partial M_{i,j}}{\partial l_{k,j-1}} = -\delta_{i,k} \quad k = 1, 2, \dots, C \quad (\text{B.6})$$

para las relaciones de equilibrio.

$$\frac{\partial Q_{i,j}}{\partial v_{k,j-1}} = 0 \quad k = 1, 2, \dots, C \quad (\text{B.7})$$

$$\frac{\partial Q_{i,j}}{\partial T_{j-1}} = 0 \quad (\text{B.8})$$

$$\frac{\partial Q_{i,j}}{\partial l_{k,j-1}} = 0 \quad k = 1, 2, \dots, C \quad (\text{B.9})$$

B.1.2. Elementos de la submatriz $[\mathbf{B}]$

Los elementos de la submatriz $[\mathbf{B}]$ son las derivadas de las funciones respecto a las variables de la etapa j . Para el balance de energía se tiene

$$\frac{\partial E_j}{\partial v_{i,j}} = (1 + S_j^V) \frac{\partial (V_j H_j^V)}{\partial v_{i,j}} \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (\text{B.10})$$

$$\frac{\partial E_j}{\partial T_j} = (1 + S_j^V) V_j \frac{\partial H_j^V}{\partial T_j} + (1 + S_j^L) L_j \frac{\partial H_j^L}{\partial T_j} \quad (\text{B.11})$$

$$\frac{\partial E_j}{\partial l_{i,j}} = (1 + S_j^L) \frac{\partial (L_j H_j^L)}{\partial l_{i,j}} + \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (\text{B.12})$$

para el balance de masa

$$\frac{\partial M_{i,j}}{\partial v_{k,j}} = (1 + S_j^V) \delta_{i,k} - \frac{\partial \mathfrak{N}_{i,j}}{\partial v_{k,j}} \quad k = 1, 2, \dots, C \quad (\text{B.13})$$

$$\frac{\partial M_{i,j}}{\partial T_j} = -\frac{\partial \mathfrak{N}_{i,j}}{\partial T_j} \quad (\text{B.14})$$

$$\frac{\partial M_{i,j}}{\partial l_{k,j}} = (1 + S_j^L) \delta_{i,k} - \frac{\partial \mathfrak{N}_{i,j}}{\partial l_{k,j}} \quad k = 1, 2, \dots, C \quad (\text{B.15})$$

para las relaciones de equilibrio

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q_{i,j}}{\partial v_{k,j}} &= \frac{\eta_j l_{i,j}}{L_j} \left(K_{i,j} + V_j \left(\frac{\partial K_{i,j}}{\partial v_{k,j}} \right) \right) - \delta_{k,i} \\ &+ (1 - \eta_j) \frac{v_{i,j+1}}{V_{j+1}} \quad k = 1, 2, \dots, C \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

$$\frac{\partial Q_{i,j}}{\partial T_j} = \frac{\eta_j l_{i,j} V_j}{L_j} \left(\frac{\partial K_{i,j}}{\partial T_j} \right) \quad (\text{B.17})$$

$$\frac{\partial Q_{i,j}}{\partial l_{k,j}} = \frac{\eta_j V_j}{L_j} \left(K_{i,j} \delta_{i,k} + l_{i,j} \left(\frac{\partial K_{i,j}}{\partial l_{i,j}} \right) - \frac{l_{i,j}}{L_j} K_{i,j} \right) \quad k = 1, 2, \dots, C \quad (\text{B.18})$$

donde

$$\left(\frac{\partial K_{i,j}}{\partial v_{k,j}}\right) = \sum_{p=1}^C \left(\frac{\partial K_{i,j}}{\partial y_{p,j}}\right) \left(\frac{\partial y_{p,j}}{\partial v_{k,j}}\right) \quad (\text{B.19})$$

$$\left(\frac{\partial K_{i,j}}{\partial l_{k,j}}\right) = \sum_{p=1}^C \left(\frac{\partial K_{i,j}}{\partial x_{p,j}}\right) \left(\frac{\partial x_{p,j}}{\partial l_{k,j}}\right) \quad (\text{B.20})$$

$$\left(\frac{\partial x_{p,j}}{\partial l_{k,j}}\right) = \frac{1}{L_j} \left(\delta_{p,k} - \frac{l_{p,j}}{L_j}\right) \quad (\text{B.21})$$

$$\left(\frac{\partial y_{p,j}}{\partial v_{k,j}}\right) = \frac{1}{V_j} \left(\delta_{p,k} - \frac{v_{p,j}}{V_j}\right) \quad (\text{B.22})$$

B.1.3. Elementos de la submatriz $[\mathbf{C}]$

$$\frac{\partial E_j}{\partial v_{i,j+1}} = -\frac{\partial (V_{j+1} H_{j+1}^V)}{\partial v_{i,j+1}} \quad j = 1, 2, \dots, C \quad (\text{B.23})$$

$$\frac{\partial E_j}{\partial T_{j+1}} = -V_{j+1} \frac{\partial H_{j+1}^V}{\partial T_{j+1}} \quad (\text{B.24})$$

$$\frac{\partial E_j}{\partial l_{i,j+1}} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, C \quad (\text{B.25})$$

para el balance de masa

$$\frac{\partial M_{i,j+1}}{\partial v_{k,j+1}} = -\delta_{i,k} \quad k = 1, 2, \dots, C \quad (\text{B.26})$$

$$\frac{\partial M_{i,j+1}}{\partial T_{j+1}} = 0 \quad (\text{B.27})$$

$$\frac{\partial M_{i,j+1}}{\partial l_{k,j+1}} = 0 \quad k = 1, 2, \dots, C \quad (\text{B.28})$$

para las relaciones de equilibrio.

$$\frac{\partial Q_{i,j+1}}{\partial v_{k,j+1}} = \frac{(1 - \eta_j) V_j}{V_{j+1}} \left(\delta_{i,k} - \frac{v_{i,j+1}}{V_{j+1}}\right) \quad k = 1, 2, \dots, C \quad (\text{B.29})$$

$$\frac{\partial Q_{i,j+1}}{\partial T_{j+1}} = 0 \quad (\text{B.30})$$

$$\frac{\partial Q_{i,j+1}}{\partial l_{k,j+1}} = 0 \quad k = 1, 2, \dots, C \quad (\text{B.31})$$

En todos los casos, las derivadas de la entalpía total se calculan de la siguiente forma

$$\frac{\partial (V_j H_j^V)}{\partial v_{i,j}} = V_j \frac{\partial H_j^V}{\partial v_{i,j}} + H_j^V \quad (\text{B.32})$$

$$\frac{\partial (L_j H_j^L)}{\partial l_{i,j}} = L_j \frac{\partial H_j^L}{\partial l_{i,j}} + H_j^L \quad (\text{B.33})$$

se procede de forma análoga con las derivadas de la etapa $j - 1$ y $j + 1$. Es común tener las derivadas de la entalpía respecto a las fracciones mol de la fase y no respecto a los flujos individuales. Para llevar a cabo la conversión de una derivada a otra se hace uso de la regla de la cadena

$$\left(\frac{\partial H_j^V}{\partial v_{i,j}} \right) = \left(\frac{\partial H_j^V}{\partial y_{i,j}} \right) \left(\frac{\partial y_{p,j}}{\partial v_{k,j}} \right) \quad (\text{B.34})$$

$$\left(\frac{\partial H_j^L}{\partial l_{i,j}} \right) = \left(\frac{\partial H_j^L}{\partial x_{i,j}} \right) \left(\frac{\partial x_{p,j}}{\partial l_{k,j}} \right) \quad (\text{B.35})$$

donde $\left(\frac{\partial y_{p,j}}{\partial v_{k,j}} \right)$ y $\left(\frac{\partial x_{p,j}}{\partial l_{k,j}} \right)$ se definen como se indicó anteriormente.

B.2. Elementos de [J] para segmentos de no-equilibrio sin reacción química

Los elementos de la matriz jacobiana para segmentos de no-equilibrio se muestran en las siguientes subsecciones. Es importante recordar que en el caso de que la unidad a modelar tenga condensador y/o rehervidor, los elementos de la matriz jacobiana para estas unidades son las mismas que se tenían en el caso de etapas de equilibrio.

B.2.1. Elementos de la submatriz [A]

Los elementos [A] dependen de las variables del segmento $j - 1$. Los siguientes son los elementos relacionados con el balance global de materia en la fase líquida

$$\frac{\partial M_j^L}{\partial L_{j-1}} = -1 \quad (\text{B.36})$$

con el balance individual de materia en la fase líquida

$$\frac{\partial M_{i,j}^L}{\partial L_{j-1}} = -x_{i,j-1} \quad (\text{B.37})$$

$$\frac{\partial M_{i,j}^L}{\partial x_{k,j-1}} = -L_{j-1} \delta_{i,k} \quad (\text{B.38})$$

y con el balance de energía en la fase líquida.

$$\frac{\partial E_j^L}{\partial L_{j-1}} = -H_{j-1}^L \quad (\text{B.39})$$

$$\frac{\partial E_j^L}{\partial x_{i,j-1}} = -L_{j-1} \frac{\partial H_{j-1}^L}{\partial x_{i,j-1}} \quad (\text{B.40})$$

$$\frac{\partial E_j^L}{\partial T_{j-1}^L} = -L_{j-1} \frac{\partial H_{j-1}^L}{\partial T_{j-1}^L} \quad (\text{B.41})$$

B.2.2. Elementos de la submatriz $[\mathbf{B}]$

Los elementos $[\mathbf{B}]$ dependen de las variables de la etapa j . Los siguientes elementos se relacionan con el balance global de materia de la fase vapor

$$\frac{\partial M_j^V}{\partial V_j} = (1 + S_j^V) \quad (\text{B.42})$$

$$\frac{\partial M_j^V}{\partial \mathcal{N}_{i,j}} = 1 \quad (\text{B.43})$$

con el balance de materia por especie para la fase vapor

$$\frac{\partial M_{i,j}^V}{\partial V_j} = (1 + S_j^V) y_{i,j} \quad (\text{B.44})$$

$$\frac{\partial M_{i,j}^V}{\partial y_{k,j}} = (1 + S_j^V) V_j \delta_{i,k} \quad (\text{B.45})$$

$$\frac{\partial M_{i,j}^V}{\partial \mathcal{N}_{k,j}} = \delta_{i,k} \quad (\text{B.46})$$

con el balance de energía en la fase vapor

$$\frac{\partial E_j^V}{\partial V_j} = (1 + S_j^V) H_j^V + \frac{\partial \mathcal{E}_j^V}{\partial V_j} \quad (\text{B.47})$$

$$\frac{\partial E_j^V}{\partial y_{i,j}} = (1 + S_j^V) V_j \frac{\partial H_j^V}{\partial y_{i,j}} + \frac{\partial \mathcal{E}_j^V}{\partial y_{i,j}} \quad (\text{B.48})$$

$$\frac{\partial E_j^V}{\partial T_j^V} = (1 + S_j^V) V_j \frac{\partial H_j^V}{\partial T_j^V} + \frac{\partial \mathcal{E}_j^V}{\partial T_j^V} \quad (\text{B.49})$$

$$\frac{\partial E_j^V}{\partial T_j^I} = \frac{\partial \mathcal{E}_j^V}{\partial T_j^I} \quad (\text{B.50})$$

$$\frac{\partial E_j^V}{\partial \mathcal{N}_{i,j}} = \frac{\partial \mathcal{E}_j^V}{\partial \mathcal{N}_{i,j}} \quad (\text{B.51})$$

con el transporte de materia en la película de vapor

$$\frac{\partial \tau_{i,j}^V}{\partial V_j} = -\frac{\partial \mathcal{N}_{i,j}^V}{\partial V_j} \quad (\text{B.52})$$

$$\frac{\partial \tau_{i,j}^V}{\partial y_{k,j}} = -\frac{\partial \mathcal{N}_{i,j}^V}{\partial y_{k,j}} \quad (\text{B.53})$$

$$\frac{\partial \tau_{i,j}^V}{\partial T_j^V} = -\frac{\partial \mathcal{N}_{i,j}^V}{\partial T_j^V} \quad (\text{B.54})$$

$$\frac{\partial \tau_{i,j}^V}{\partial y_{k,j}^I} = -\frac{\partial \mathcal{N}_{i,j}^V}{\partial y_{k,j}^I} \quad (\text{B.55})$$

$$\frac{\partial \tau_{i,j}^V}{\partial \mathcal{N}_{k,j}} = \delta_{i,k} - \frac{\partial \mathcal{N}_{i,j}^V}{\partial \mathcal{N}_{k,j}} \quad (\text{B.56})$$

con la sumatoria de fracciones mol en la interfaz

$$\frac{\partial S_j^{IV}}{\partial y_{i,j}^I} = 1 \quad (\text{B.57})$$

con las relaciones de equilibrio

$$\frac{\partial Q_{i,j}^I}{\partial y_{k,j}^I} = x_{i,j}^I \frac{\partial K_{i,j}}{\partial y_{k,j}^I} - \delta_{i,k} \quad (\text{B.58})$$

$$\frac{\partial Q_{i,j}^I}{\partial x_{k,j}^I} = x_{i,j}^I \frac{\partial K_{i,j}}{\partial x_{k,j}^I} + K_{i,j} \delta_{i,k} \quad (\text{B.59})$$

$$\frac{\partial Q_{i,j}^I}{\partial T_j^I} = x_{i,j}^I \frac{\partial K_{i,j}}{\partial T_j^I} \quad (\text{B.60})$$

con el balance de energía en la interfaz

$$\frac{\partial E_j^I}{\partial V_j} = \frac{\partial \mathcal{E}_j^V}{\partial V_j} \quad (\text{B.61})$$

$$\frac{\partial E_j^I}{\partial y_{i,j}} = \frac{\partial \mathcal{E}_j^V}{\partial y_{i,j}} \quad (\text{B.62})$$

$$\frac{\partial E_j^I}{\partial T_j^V} = \frac{\partial \mathcal{E}_j^V}{\partial T_j^V} \quad (\text{B.63})$$

$$\frac{\partial E_j^I}{\partial T_j^I} = \frac{\partial \mathcal{E}_j^V}{\partial T_j^I} - \frac{\partial \mathcal{E}_j^L}{\partial T_j^I} \quad (\text{B.64})$$

$$(\text{B.65})$$

$$\frac{\partial E_j^I}{\partial L_j} = -\frac{\partial \mathcal{E}_j^L}{\partial L_j} \quad (\text{B.66})$$

$$\frac{\partial E_j^I}{\partial x_{i,j}} = -\frac{\partial \mathcal{E}_j^L}{\partial x_{i,j}} \quad (\text{B.67})$$

$$\frac{\partial E_j^I}{\partial T_j^L} = -\frac{\partial \mathcal{E}_j^L}{\partial T_j^L} \quad (\text{B.68})$$

$$\frac{\partial E_j^I}{\partial \mathcal{N}_{i,j}} = \frac{\partial \mathcal{E}_j^V}{\partial \mathcal{N}_{i,j}} - \frac{\partial \mathcal{E}_j^L}{\partial \mathcal{N}_{i,j}} \quad (\text{B.69})$$

con el balance global de materia en la fase líquida

$$\frac{\partial M_j^L}{\partial L_j} = (1 + S_j^L) \quad (\text{B.70})$$

$$\frac{\partial M_j^L}{\partial \mathcal{N}_{i,j}} = -1 \quad (\text{B.71})$$

con el balance individual de materia de la fase líquida

$$\frac{\partial M_{i,j}^L}{\partial L_j} = (1 + S_j^L) x_{i,j} \quad (\text{B.72})$$

$$\frac{\partial M_{i,j}^L}{\partial x_{k,j}} = (1 + S_j^L) L_j \delta_{i,k} \quad (\text{B.73})$$

$$\frac{\partial M_{i,j}^L}{\partial \mathcal{N}_{k,j}} = -\delta_{i,k} \quad (\text{B.74})$$

con el balance de energía en la fase líquida

$$\frac{\partial E_j^L}{\partial T_j^I} = -\frac{\partial \mathcal{E}_j^L}{\partial T_j^I} \quad (\text{B.75})$$

$$\frac{\partial E_j^L}{\partial L_j} = (1 + S_j^L) H_j^L - \frac{\partial \mathcal{E}_j^L}{\partial L_j} \quad (\text{B.76})$$

$$\frac{\partial E_j^L}{\partial x_{i,j}} = (1 + S_j^L) L_j \frac{\partial H_j^L}{\partial x_{i,j}} - \frac{\partial \mathcal{E}_j^L}{\partial x_{i,j}} \quad (\text{B.77})$$

$$\frac{\partial E_j^L}{\partial T_j^L} = (1 + S_j^L) L_j \frac{\partial H_j^L}{\partial T_j^L} - \frac{\partial \mathcal{E}_j^L}{\partial T_j^L} \quad (\text{B.78})$$

$$\frac{\partial E_j^L}{\partial \mathcal{N}_{i,j}} = \frac{\partial \mathcal{E}_j^L}{\partial \mathcal{N}_{i,j}} \quad (\text{B.79})$$

con el transporte de materia en la película de vapor

$$\frac{\partial \tau_{i,j}^L}{\partial x_{k,j}^I} = - \frac{\partial \mathcal{N}_{i,j}^L}{\partial x_{k,j}^I} \quad (\text{B.80})$$

$$\frac{\partial \tau_{i,j}^L}{\partial L_j} = - \frac{\partial \mathcal{N}_{i,j}^L}{\partial L_j} \quad (\text{B.81})$$

$$\frac{\partial \tau_{i,j}^L}{\partial x_{k,j}} = - \frac{\partial \mathcal{N}_{i,j}^L}{\partial x_{k,j}} \quad (\text{B.82})$$

$$\frac{\partial \tau_{i,j}^L}{\partial T_j^L} = - \frac{\partial \mathcal{N}_{i,j}^L}{\partial T_j^L} \quad (\text{B.83})$$

$$\frac{\partial \tau_{i,j}^L}{\partial \mathcal{N}_{k,j}} = \delta_{k,i} - \frac{\partial \mathcal{N}_{i,j}^L}{\partial \mathcal{N}_{k,j}} \quad (\text{B.84})$$

y finalmente con la suma de las fracciones mol en la interfaz

$$\frac{\partial S_j^{IL}}{\partial x_{i,j}^I} = 1 \quad (\text{B.85})$$

adicionalmente se conocen las siguientes derivadas analíticas para el transporte de energía en la fase vapor

$$\frac{\partial \mathcal{E}_j^V}{\partial y_{i,j}} = (T_j^V - T_j^I) a_j \frac{\partial h_j^V}{\partial y_{i,j}} + \sum_{p=1}^C \mathcal{N}_{p,j} \frac{H_{p,j}^V}{y_{p,j}} \quad (\text{B.86})$$

$$\frac{\partial \mathcal{E}_j^V}{\partial T_j^V} = (T_j^V - T_j^I) a_j \frac{\partial h_j^V}{\partial T_j^V} + h_j^V a_j + \sum_{p=1}^C \mathcal{N}_{p,j} \frac{\partial H_{p,j}^V}{\partial T_j^V} \quad (\text{B.87})$$

$$\frac{\partial \mathcal{E}_j^V}{\partial T_j^I} = -h_j^V a_j \quad (\text{B.88})$$

$$\frac{\partial \mathcal{E}_j^V}{\partial \mathcal{N}_{i,j}} = (T_j^V - T_j^I) a_j \frac{\partial h_j^V}{\partial \mathcal{N}_{i,j}} + H_{i,j}^V \quad (\text{B.89})$$

$$\frac{\partial \mathcal{E}_j^V}{\partial V_j} = (T_j^V - T_j^I) a_j \frac{\partial h_j^V}{\partial V_j} \quad (\text{B.90})$$

y las derivadas analíticas para el transporte de energía en la fase líquida.

$$\frac{\partial \mathcal{E}_j^L}{\partial T_j^I} = h_j^L a_j \quad (\text{B.91})$$

$$\frac{\partial \mathcal{E}_j^L}{\partial L_j} = (T_j^I - T_j^L) a_j \frac{\partial h_j^L}{\partial L_j} \quad (\text{B.92})$$

$$\frac{\partial \mathcal{E}_j^L}{\partial x_{i,j}} = (T_j^I - T_j^L) a_j \frac{\partial h_j^L}{\partial x_{i,j}} + \sum_{p=1}^C \mathcal{N}_{p,j} \frac{\partial H_{p,j}^L}{\partial x_{p,j}} \quad (\text{B.93})$$

$$(\text{B.94})$$

$$\frac{\partial \mathcal{E}_j^L}{\partial T_j^L} = (T_j^I - T_j^L) a_j \frac{\partial h_j^L}{\partial T_j^L} - h_j^L a_j + \sum_{p=1}^C \mathcal{N}_{p,j} \frac{\partial H_{p,j}^L}{\partial T_j^L} \quad (\text{B.95})$$

$$\frac{\partial \mathcal{E}_j^L}{\partial \mathcal{N}_{i,j}} = (T_j^I - T_j^L) a_j \frac{\partial h_j^L}{\partial \mathcal{N}_{i,j}} + H_{i,j}^L \quad (\text{B.96})$$

el resto de las derivadas se calculan de forma numérica para fines prácticos.

B.2.3. Elementos de la submatriz [C]

Los elementos [C] dependen de las variables de la etapa $j + 1$. El elemento relacionado con el balance global de materia en la fase vapor es

$$\frac{\partial M_j^V}{\partial V_{j+1}} = -1 \quad (\text{B.97})$$

los relacionados con el balance individual de materia en la fase vapor

$$\frac{\partial M_{i,j}^V}{\partial V_{j+1}} = -y_{i,j+1} \quad (\text{B.98})$$

$$\frac{\partial M_{i,j}^V}{\partial y_{k,j+1}} = -V_{j+1} \delta_{i,k} \quad (\text{B.99})$$

los relacionados con el balance de energía en la fase vapor

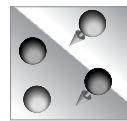
$$\frac{\partial E_j^V}{\partial V_{j+1}} = -H_{j+1}^V \quad (\text{B.100})$$

$$\frac{\partial E_j^V}{\partial y_{i,j+1}} = -V_{j+1} \frac{\partial H_{j+1}^V}{\partial y_{i,j+1}} \quad (\text{B.101})$$

$$\frac{\partial E_j^V}{\partial T_{j+1}^V} = -V_{j+1} \frac{\partial H_{j+1}^V}{\partial T_{j+1}^V} \quad (\text{B.102})$$

y por último el relacionado con el transporte en la fase vapor. Este elemento es diferente de cero sólo en el caso de que se emplee un perfil de composiciones lineal dentro del segmento, tal como lo hace Krishnamurty [3].

$$\frac{\partial \tau_{i,j}^V}{\partial y_{k,j+1}} = -\frac{\partial \mathcal{N}_{i,j}^V}{\partial y_{k,j+1}} \quad (\text{B.103})$$



C

Operaciones con matrices

Para el empleo de la formulación de Maxwell–Stefan es necesario recurrir en repetidas ocasiones a operaciones con matrices, mismas que en este Apéndice se describen en forma breve. Algunas de las más importantes, como aquellas que involucran el teorema de Sylvester, se implementaron en **Mathematica** antes de tener la versión final en **Fortran**.

C.1. Definiciones y operaciones básicas

Una matriz es un arreglo rectangular de elementos, por ejemplo

$$[A] = \begin{bmatrix} A_{1,1} & A_{1,2} & A_{1,3} & \cdots & A_{1,m} \\ A_{2,1} & A_{2,2} & A_{2,3} & \cdots & A_{2,m} \\ \vdots & & & & \vdots \\ A_{p,1} & A_{p,2} & A_{p,3} & \cdots & A_{p,m} \end{bmatrix} \quad (\text{C.1})$$

en este texto los paréntesis cuadrados denotan matrices, en el caso de matrices de una columna o vectores

$$(b) = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ \vdots \\ b_p \end{pmatrix} \quad (\text{C.2})$$

se emplean paréntesis redondos.

C.1.1. Operaciones básicas

La operación más simple entre matrices es la igualdad definida como

$$A_{i,j} = B_{i,j} \quad i = 1, 2, \dots, p \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (\text{C.3})$$

siempre y cuando sean ambas de orden $p \times m$. Esta misma consideración se aplica en el caso de la adición

$$C_{i,j} = A_{i,j} + B_{i,j} \quad (\text{C.4})$$

es fácil demostrar que las matrices tiene propiedades tanto conmutativas como asociativas

$$[A] + [B] = [B] + [A] \quad (\text{C.5})$$

$$[A] + ([B] + [C]) = ([A] + [B]) + [C] \quad (\text{C.6})$$

se cumple también que si definimos una matriz *nula* con todos los elementos igual a cero.

$$[A] + [0] = [A] \quad (\text{C.7})$$

La multiplicación de una matriz por un escalar se define de la siguiente forma

$$B_{i,j} = \lambda A_{i,j} \quad i = 1, 2, \dots, p \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (\text{C.8})$$

en el caso de la división de la matriz entre un escalar, esta equivale a la multiplicación por $\frac{1}{\lambda}$. La definición más importante para las matrices es la multiplicación entre ellas. Esta operación está definida sólo para matrices *conformables*, es decir, que si se tiene dos matrices $[A]$ y $[B]$, estas pueden multiplicarse sólo si $[A]$ tiene el mismo número de columnas que $[B]$ de filas. Dadas una matriz $[A]$ con p filas y m columnas y una matriz $[B]$ con m filas y q columnas, se tiene una matriz producto $[C]$ con p filas y q columnas, donde los elementos de $[C]$ se obtienen con la siguiente relación.

$$C_{i,j} = \sum_{k=1}^n A_{i,k} B_{k,j} \quad (\text{C.9})$$

C.1.2. Diferenciación e integración de matrices

La derivada de una matriz $[A]$ de orden $p \times m$ se define así

$$\frac{d[A]}{dt} = \begin{bmatrix} \frac{A_{1,1}}{dt} & \frac{A_{1,2}}{dt} & \frac{A_{1,3}}{dt} & \dots & \frac{A_{1,m}}{dt} \\ \frac{A_{2,1}}{dt} & \frac{A_{2,2}}{dt} & \frac{A_{2,3}}{dt} & \dots & \frac{A_{2,m}}{dt} \\ \vdots & & & & \vdots \\ \frac{A_{p,1}}{dt} & \frac{A_{p,2}}{dt} & \frac{A_{p,3}}{dt} & \dots & \frac{A_{p,m}}{dt} \end{bmatrix} \quad (\text{C.10})$$

se cumplen muchas de las propiedades de las derivadas ordinarias, por ejemplo, la derivada de $[A]t$ donde $[A]$ es una constante es

$$\frac{d[[A]t]}{dt} = [A] \quad (\text{C.11})$$

la definición del gradiente de una matriz de una columna $\nabla(x)$ es

$$\nabla(x) = \begin{pmatrix} \nabla(x)_1 \\ \nabla(x)_2 \\ \nabla(x)_3 \\ \vdots \\ \nabla(x)_m \end{pmatrix} \quad (\text{C.12})$$

la regla de la cadena también tiene su equivalente para matrices

$$\frac{d[A][B]}{dt} = [A] \frac{d[B]}{dt} + \frac{d[A]}{dt} [B] \quad (\text{C.13})$$

es importante *observar el orden de las multiplicaciones*. Por ejemplo, si se desea obtener el gradiente de $[P](x)$, donde $[P]$ es una matriz constante

$$\nabla([P][x]) = [P] \nabla(x) \quad \text{donde } \nabla[P] = [0] \quad (\text{C.14})$$

la definición de la integración es similar a la derivación

$$\int [A] dt = \begin{bmatrix} \int A_{1,1} dt & \int A_{1,2} dt & \int A_{1,3} dt & \cdots & \int A_{1,m} dt \\ \int A_{2,1} dt & \int A_{2,2} dt & \int A_{2,3} dt & \cdots & \int A_{2,m} dt \\ \vdots & & & & \vdots \\ \int A_{p,1} dt & \int A_{p,2} dt & \int A_{p,3} dt & \cdots & \int A_{p,m} dt \end{bmatrix} \quad (\text{C.15})$$

así por ejemplo la integral de $[A]t$, donde $[A]$ es una matriz constante

$$\int [A]t = \frac{1}{2} [A]t^2 \quad (\text{C.16})$$

C.1.3. Matrices transpuestas e inversas

Una matriz transpuesta, denotada como $[A]^T$, es aquella matriz formada al intercambiar los renglones y las columnas de una matriz, sea por ejemplo $[B]$ la transpuesta de $[A]$, los elementos de $[B]$ serán

$$B_{i,j} = A_{j,i} \quad (\text{C.17})$$

la inversa de una matriz $[A]$ de tamaño $m \times m$ es una matriz $[B]$ de tamaño $m \times m$ que tiene la siguiente propiedad

$$[A][B] = [B][A] = [I] \quad (\text{C.18})$$

donde $[I]$ es la matriz identidad, misma que tiene la característica de tener elementos igual a cero a excepción de la diagonal principal

$$[I] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & & & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{C.19})$$

las matrices inversas y transpuestas tienen las siguientes propiedades.

$$[[A]^{-1}]^{-1} = [A] \quad (\text{C.20})$$

$$[[A][B]]^{-1} = [B]^{-1}[A]^{-1} \quad (\text{C.21})$$

$$[[A][B][C]]^{-1} = [C]^{-1}[B]^{-1}[A]^{-1} \quad (\text{C.22})$$

$$[[A][B]]^T = [B]^T[A]^T \quad (\text{C.23})$$

$$[[A]^T]^{-1} = [[A]^{-1}]^T \quad (\text{C.24})$$

C.1.4. Valores y vectores característicos

Los valores característicos¹ son aquellos que cumplen con la *ecuación característica*

$$|[A] - \lambda [I]| = 0 \quad (\text{C.25})$$

donde las barras $||$ representan el determinante de la matriz. Cuando se desarrolla el determinante de la ecuación característica toma la forma siguiente

$$|[A] - \lambda [I]| = P_m(\lambda) = 0 \quad (\text{C.26})$$

donde

$$P_m(\lambda) = \lambda^m + C_1\lambda^{m-1} + C_2\lambda^{m-2} + \dots + C_{m-1}\lambda + C_m \quad (\text{C.27})$$

que es un polinomio en λ de grado m , mismo que tiene m raíces λ_i . Estas raíces son los valores característicos que pueden ser reales o complejos. Para cada valor de λ se puede encontrar un conjunto de soluciones a la ecuación

$$[[A] - \lambda_i [I]](e_i) = (0) \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (\text{C.28})$$

los vectores (e_i) son los vectores característicos² de la matriz.

C.2. Funciones matriciales

Las operaciones que involucran polinomios y exponenciales de matrices son comunes al emplear la formulación de Maxwell–Stefan. Un polinomio arbitrario de grado k

$$P_k(x) = a_k x^k + a_{k-1} x^{k-1} + a_{k-2} x^{k-2} + \dots + a_1 x + a_0 \quad (\text{C.29})$$

tiene su forma equivalente en el caso de matrices

$$P_k[[A]] = a_k [A]^k + a_{k-1} [A]^{k-1} + a_{k-2} [A]^{k-2} + \dots + a_1 [A] + a_0 [I] \quad (\text{C.30})$$

es importante notar que la unidad se reemplaza por la matriz identidad. El exponencial de un escalar se calcula de la siguiente forma

$$e^x = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{x^i}{i!} \quad (\text{C.31})$$

para matrices se tiene una expresión análoga

$$\exp[A] = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{i!} [A]^i \quad (\text{C.32})$$

en general las funciones definidas como series de potencias se pueden calcular mediante este procedimiento. Es importante notar que muchos de los problemas que existen en la

¹También conocidos como *eigenvalores*.

²También conocidos como *eigenvectores*.

convergencia de series que involucran escalares se repiten en el cálculo con matrices. Una forma alternativa en el cálculo de funciones matriciales, que además se puede generalizar para cualquier función, es emplear el teorema de Sylvester [12]

$$f[[A]] = \sum_{i=1}^m f[\lambda_i] \frac{\prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^m [[A] - \lambda_j [I]]}{\prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^m (\lambda_i - \lambda_j)} \quad (\text{C.33})$$

que es válido para matrices con valores característicos distintos

$$\lambda_i \neq \lambda_j \quad (\text{C.34})$$

el teorema de Sylvester es fácil de implementar en **Mathematica**. El código necesario se muestra a continuación ejemplificado para la función exponencial. Para calcular otra función sólo es necesario cambiar la función aplicada a los valores característicos

(* Producto de matrices para j diferente de i *)

```
Producto[a_, lambda_, i_] := Module[
  {j, n, prod},
  n = Length[lambda];
  prod = IdentityMatrix[n];
  For[j = 1, j <= n, j++,
    If[j != i, prod = prod.(a - lambda[[j]] IdentityMatrix[n]),
      IdentityMatrix[n]]
  ];
  Return[prod];
]
```

(* Exponencial de una matriz con teorema de Sylvester *)

```
ExpMat[a_] := Module[
  {lambda, n},
  n = Length[a];
  lambda = Eigenvalues[a];
  Sum[
    Exp[lambda[[i]]] ( Producto[a, lambda, i]/
      Product[ If[j != i, lambda[[i]] - lambda[[j]], 1], {j, 1, n} ]
    , {i, 1, n}
  ]
]
```

así para el cálculo de la raíz cuadrada de una matriz, función que aparece en el modelo para flujo disperso, el código es el siguiente

```
(* Raiz cuadrada de una matriz con teorema de Sylvester *)

SqrtMat[a_]:=Module[
  {lambda,n},
  n=Length[a];
  lambda=Eigenvalues[a];
  Sum[
    Sqrt[lambda[[i]]] ( Producto[a, lambda, i]/
    Product[ If[j!=i, lambda[[i]] - lambda[[j]], 1], {j, 1,n}] )
    , {i, 1, n}
  ]
]
```

en todos los casos el tamaño de la matriz es arbitrario.

C.3. Solución de ecuaciones diferenciales con elementos matriciales

La solución de ecuaciones diferenciales matriciales, como las resueltas en este trabajo, se hace mediante métodos equivalentes a los empleados con ecuaciones escalares, sirva el siguiente ejemplo como muestra [12]. Sea una ecuación diferencial de primer orden

$$\frac{dx}{dt} = A x \quad (\text{C.35})$$

sujeta al valor inicial

$$x = x_0 \text{ cuando } t = 0 \quad (\text{C.36})$$

cuya solución es

$$x = e^{A t} x_0 \quad (\text{C.37})$$

la Ec. C.35 tiene un equivalente en forma matricial

$$\frac{d(x)}{dt} = [A] (x) \quad (\text{C.38})$$

con los valores iniciales

$$(x) = (x_0) \text{ cuando } t = 0 \quad (\text{C.39})$$

que tiene la solución

$$(x) = [\exp [A] t] (x_0) \quad (\text{C.40})$$

se puede demostrar que la solución es correcta si se desarrolla el exponencial de una matriz de la siguiente forma

$$(x) = \left[\sum_{i=0}^{\infty} \frac{[A]^i t^i}{i!} \right] (x_0) \quad (\text{C.41})$$

posteriormente derivando término a término

$$\begin{aligned}
 \frac{d(x)}{dt} &= \left[\sum_{i=0}^{\infty} \frac{[A]^i t^{i-1}}{(i-1)!} \right] (x_0) \\
 &= [A] \left[\sum_{i=1}^{\infty} \frac{[A]^{i-1} t^{i-1}}{(i-1)!} \right] (x_0) \\
 &= [A] [\exp [A] t] (x_0) \\
 &= [A] (x)
 \end{aligned} \tag{C.42}$$

con lo que se demuestra que la solución es correcta.

C.4. Generalización del algoritmo de Thomas

La generalización del algoritmo de Thomas es aplicable a la solución de sistemas tridimensionales compuestos por submatrices de la siguiente forma [2]

$$\begin{bmatrix} [B_1] & [C_1] & & \\ [A_2] & [B_2] & [C_2] & \\ & & \ddots & \\ & & & [A_{N-1}] & [B_{N-1}] & [C_{N-1}] \\ & & & & [A_N] & [B_N] \end{bmatrix} \begin{pmatrix} (X_1) \\ (X_2) \\ \vdots \\ (X_{N-1}) \\ (X_N) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (D_1) \\ (D_2) \\ \vdots \\ (D_{N-1}) \\ (D_N) \end{pmatrix} \tag{C.43}$$

para la solución es necesario calcular las siguientes matrices

$$[P_1] = [B_1]^{-1} [C_1] \tag{C.44}$$

$$(Q_1) = [B_1]^{-1} (D_1) \tag{C.45}$$

el resto de los elementos para $2 \leq j \leq N$ se calcula de la siguiente forma

$$[P_j] = [[B_j] - [A_j] [P_{j-1}]]^{-1} [C_j] \tag{C.46}$$

$$(Q_j) = [[B_j] - [A_j] [P_{j-1}]]^{-1} (D_j) \tag{C.47}$$

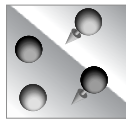
posteriormente debe efectuarse la sustitución hacia atrás

$$(X_N) = (Q_N) \tag{C.48}$$

$$(X_j) = (Q_j) - [P_j] (X_{j+1}) \tag{C.49}$$

es importante notar que el método puede aplicarse a matrices compuestas por submatrices no cuadradas de forma rectangular, siempre y cuando estas sean conformables tal como se planteó en la Sección C.1. Esta situación se presenta en la solución de las ecuaciones simultáneas que modelan a un absorbedor o a una columna de destilación, tal como se puede observar en la Sección 3.1. Si se compara el algoritmo aquí descrito con el ampliamente conocido para matrices de escalares, se observará que para el caso de las matrices compuestas

por submatrices es sumamente importante establecer de forma correcta el orden en que las operaciones deben llevarse a cabo.



[illegible]

Patrón : Flujo disperso

¹Los programas desarrollados en este trabajo así como la versión electrónica de este documento pueden obtenerse de forma gratuita a través de internet en la página www.geocities.com/victor_martinez_ortiz. Todos los programas son de dominio público.

Apéndice D. Ejemplo de un reporte generado por el programa

Correlación : Onda, Takeuchi y Okumoto

Difusividad V : Chapman

Difusividad L : Wilke-Chang

Método : Broyden

Sistema :

- 1 - Agua
- 2 - Amoniaco
- 3 - Oxígeno
- 4 - Nitrógeno

Segmento	L (mol/s)	V (mol/s)	T (K)
1	18.5559		292.15
2	18.5592	4.6956	292.82
3	18.5596	4.6989	293.15
4	18.5534	4.6993	293.48
5	18.5330	4.6930	293.82
6		4.6727	294.15

Segmento	D (m)	H (m)	Dispositivo
2	0.4572	0.1619	Rasching 1.in
3	0.4572	0.1619	Rasching 1.in
4	0.4572	0.1619	Rasching 1.in
5	0.4572	0.1619	Rasching 1.in

Segmento	x_{i,j} (fraccion mol)			
1	1.0000	0.00000	0.00000	0.00000
2	0.99945	0.54670E-03	0.18161E-05	0.32556E-05
3	0.99867	0.13231E-02	0.29857E-05	0.54099E-05
4	0.99757	0.24235E-02	0.37293E-05	0.68193E-05
5	0.99601	0.39801E-02	0.41933E-05	0.77265E-05

Segmento	y_{i,j} (fraccion mol)			
2	0.20631E-01	0.39946E-02	0.20482	0.77055
3	0.19136E-01	0.61511E-02	0.20469	0.77003
4	0.16141E-01	0.92170E-02	0.20467	0.76997
5	0.10472E-01	0.13578E-01	0.20495	0.77100
6	0.00000	0.19800E-01	0.20584	0.77436

Segmento	x_{i,j}^I (fraccion mol)			
2	0.99848	0.15040E-02	0.51305E-05	0.96600E-05
3	0.99732	0.26631E-02	0.50919E-05	0.95923E-05
4	0.99569	0.42951E-02	0.50514E-05	0.95212E-05
5	0.99340	0.65882E-02	0.50082E-05	0.94450E-05

Segmento	y_{i,j}^I (fraccion mol)			
----------	--------------------------	--	--	--

2	0.22582E-01	0.13054E-02	0.20497	0.77114
3	0.23027E-01	0.23381E-02	0.20467	0.76997
4	0.23469E-01	0.38144E-02	0.20426	0.76845
5	0.23902E-01	0.59186E-02	0.20373	0.76645

Segmento $N_{\{i,j\}}$ (mol/s)

2	-0.6957434E-02	0.1014628E-01	0.3370614E-04	0.6042164E-04
3	-0.1406658E-01	0.1440994E-01	0.2170667E-04	0.3998323E-04
4	-0.2670781E-01	0.2040830E-01	0.1377837E-04	0.2611647E-04
5	-0.4914321E-01	0.2879858E-01	0.8523173E-05	0.1667475E-04

Segmento $[\Phi](x^I_i - x_i)$

2	-0.1163978E-02	0.1152438E-02	0.3964541E-05
3	-0.1624277E-02	0.1616796E-02	0.2524467E-05
4	-0.2268280E-02	0.2263484E-02	0.1587817E-05
5	-0.3165134E-02	0.3162109E-02	0.9806147E-06

Segmento $[\Phi](y_i - y^I_i)$

2	-0.2600374E-02	0.3622620E-02	-0.2090625E-03
3	-0.5191132E-02	0.5138893E-02	0.1602275E-04
4	-0.9784097E-02	0.7285205E-02	0.5309831E-03
5	-0.1795094E-01	0.1033634E-01	0.1608815E-02

ReL = 50.624 (Fuera del intervalo de validez)

ReV = 1152.3

GaL = 0.15569E+09 (Fuera del intervalo de validez)

Box = 7.8901

Boy = 51.822

dpap = 4.8260

Matriz Φ_L

Segmento

2	1.1829	-0.20898E-01	-0.13232E-01
	-0.27759E-06	1.2038	-0.37024E-05
	-0.32875E-06	-0.35406E-06	1.1962
3	1.1852	-0.21366E-01	-0.13394E-01
	-0.16574E-05	1.2066	-0.90515E-05
	-0.55278E-06	-0.59330E-06	1.1986
4	1.1875	-0.21921E-01	-0.13550E-01
	-0.49150E-05	1.2094	-0.16752E-04
	-0.70594E-06	-0.75545E-06	1.2011

Apéndice D. Ejemplo de un reporte generado por el programa

```

5
  1.1898      -0.22597E-01    -0.13697E-01
-0.11300E-04    1.2124      -0.27805E-04
-0.81121E-06   -0.86607E-06     1.2035

```

Matriz Phi_V

Segmento

```

2
  1.3344      0.10262E-02     0.33068E-04
  0.25381E-03    1.3473      0.22824E-05
  0.58302E-02    0.27927E-02     1.3611
3
  1.3350      0.95358E-03     0.30618E-04
  0.39151E-03    1.3481      0.34776E-05
  0.58284E-02    0.27886E-02     1.3619
4
  1.3358      0.80651E-03     0.25798E-04
  0.58816E-03    1.3493      0.51567E-05
  0.58344E-02    0.27879E-02     1.3629
5
  1.3369      0.52552E-03     0.16742E-04
  0.87014E-03    1.3510      0.75207E-05
  0.58573E-02    0.27945E-02     1.3644

```

Difusividades, $D_{\{i,j\}}^L$ (m²/s)

Segmento

```

2
  0.00000      0.19408E-08     0.18099E-08     0.15926E-08
  0.19408E-08    0.00000      0.20587E-08     0.19311E-08
  0.18099E-08    0.20587E-08     0.00000      0.50000E-09
  0.15926E-08    0.19311E-08     0.50000E-09     0.00000
3
  0.00000      0.19615E-08     0.18257E-08     0.16067E-08
  0.19615E-08    0.00000      0.20657E-08     0.19376E-08
  0.18257E-08    0.20657E-08     0.00000      0.50000E-09
  0.16067E-08    0.19376E-08     0.50000E-09     0.00000
4
  0.00000      0.19834E-08     0.18413E-08     0.16205E-08
  0.19834E-08    0.00000      0.20738E-08     0.19450E-08
  0.18413E-08    0.20738E-08     0.00000      0.50000E-09
  0.16205E-08    0.19450E-08     0.50000E-09     0.00000
5
  0.00000      0.20070E-08     0.18563E-08     0.16339E-08
  0.20070E-08    0.00000      0.20832E-08     0.19537E-08
  0.18563E-08    0.20832E-08     0.00000      0.50000E-09
  0.16339E-08    0.19537E-08     0.50000E-09     0.00000

```

Difusividades, $D_{\{i,j\}}^V$ (m²/s)

Segmento

2

0.00000	0.14890E-04	0.17557E-04	0.17655E-04
0.14890E-04	0.00000	0.18541E-04	0.18578E-04
0.17557E-04	0.18541E-04	0.00000	0.19449E-04
0.17655E-04	0.18578E-04	0.19449E-04	0.00000

3

0.00000	0.14924E-04	0.17596E-04	0.17694E-04
0.14924E-04	0.00000	0.18582E-04	0.18618E-04
0.17596E-04	0.18582E-04	0.00000	0.19489E-04
0.17694E-04	0.18618E-04	0.19489E-04	0.00000

4

0.00000	0.14959E-04	0.17636E-04	0.17734E-04
0.14959E-04	0.00000	0.18622E-04	0.18658E-04
0.17636E-04	0.18622E-04	0.00000	0.19528E-04
0.17734E-04	0.18658E-04	0.19528E-04	0.00000

5

0.00000	0.14993E-04	0.17675E-04	0.17773E-04
0.14993E-04	0.00000	0.18663E-04	0.18698E-04
0.17675E-04	0.18663E-04	0.00000	0.19568E-04
0.17773E-04	0.18698E-04	0.19568E-04	0.00000

Coefficientes de transferencia de masa, $k_{\{bin\}}^L$ (mol/s)

Segmento

2

0.00000	8.8026	8.5004	7.9740
8.8026	0.00000	9.0659	8.7805
8.5004	9.0659	0.00000	4.4679
7.9740	8.7805	4.4679	0.00000

3

0.00000	8.9123	8.5984	8.0661
8.9123	0.00000	9.1461	8.8579
8.5984	9.1461	0.00000	4.4997
8.0661	8.8579	4.4997	0.00000

4

0.00000	9.0230	8.6938	8.1559
9.0230	0.00000	9.2264	8.9353
8.6938	9.2264	0.00000	4.5304
8.1559	8.9353	4.5304	0.00000

5

0.00000	9.1330	8.7835	8.2405
9.1330	0.00000	9.3048	9.0108
8.7835	9.3048	0.00000	4.5585
8.2405	9.0108	4.5585	0.00000

Apéndice D. Ejemplo de un reporte generado por el programa

Coeficientes de transferencia de masa, k_{bin}^V (mol/s)

Segmento

2

0.00000	2.4232	2.7045	2.7146
2.4232	0.00000	2.8047	2.8083
2.7045	2.8047	0.00000	2.8955
2.7146	2.8083	2.8955	0.00000

3

0.00000	2.4296	2.7116	2.7217
2.4296	0.00000	2.8119	2.8155
2.7116	2.8119	0.00000	2.9027
2.7217	2.8155	2.9027	0.00000

4

0.00000	2.4359	2.7185	2.7285
2.4359	0.00000	2.8189	2.8225
2.7185	2.8189	0.00000	2.9096
2.7285	2.8225	2.9096	0.00000

5

0.00000	2.4412	2.7243	2.7343
2.4412	0.00000	2.8249	2.8284
2.7243	2.8249	0.00000	2.9155
2.7343	2.8284	2.9155	0.00000

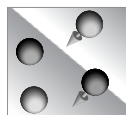
Constantes de equilibrio, $K_{\{i,j\}}$

Segmento

2	0.22616E-01	0.86792	39952.	79828.
3	0.23089E-01	0.87795	40195.	80270.
4	0.23570E-01	0.88810	40437.	80710.
5	0.24061E-01	0.89836	40679.	81149.

Tabla de corrientes

	Ali_Gas	Ali_Liq	Sal_Gas	Sal_Liq
T (K)	294.15	292.15	292.82	293.82
P (bar)	1.0133	1.0133	1.0133	1.0133
FracVap	1.0000	0.00000	1.0000	0.00000
Flujo (mol/s)				
H2O	0.000000	18.5559	0.968750E-01	18.4591
NH3	0.925200E-01	0.000000	0.187569E-01	0.737631E-01
O2	0.961840	0.000000	0.961762	0.777144E-04
N2	3.61834	0.000000	3.61820	0.143196E-03
Total	4.67270	18.5559	4.69559	18.5330
Fracciones mol				
H2O	0.000000	1.00000	0.206311E-01	0.996008
NH3	0.198001E-01	0.000000	0.399458E-02	0.398009E-02
O2	0.205842	0.000000	0.204822	0.419329E-05
N2	0.774357	0.000000	0.770552	0.772653E-05
Flujo (g/s)				
H2O	0.000000	334.285	1.74520	332.540
NH3	1.57571	0.000000	0.319449	1.25626
O2	30.7779	0.000000	30.7754	0.248678E-02
N2	101.361	0.000000	101.357	0.401135E-02
Total	133.714	334.285	134.197	333.803
Fracciones masa				
H2O	0.000000	1.00000	0.130048E-01	0.996217
NH3	0.117842E-01	0.000000	0.238045E-02	0.376348E-02
O2	0.230177	0.000000	0.229331	0.744986E-05
N2	0.758039	0.000000	0.755284	0.120171E-04
Propiedades físicas y de transporte				
PM(g/mol)	28.6160	18.0150	28.5793	18.0112
Rho(kg/m^3)	1.18637	1005.50	1.19036	1005.02
Mu(Pa.s)	0.178286E-04	0.105073E-02	0.180583E-04	0.100902E-02
Sigma(Pa.m)	0.000000	0.747711E-01	0.000000	0.744358E-01
Gm(kg/m^2.s)	0.814470	2.03617	0.817409	2.03323



Bibliografía

- [1] Arnoud Higler, Radna Krishna, and Ross Taylor. Nonequilibrium cell model for multicomponent (reactive) separation processes. *AIChE J.*, 45(11):2357–2370, noviembre 1999.
- [2] J. D. Seader and Ernest J. Henley. *Separation Process Principles*. John Wiley & Sons, 1998.
- [3] R Krishnamurthy. *Development of a Nonequilibrium Stage Model and its Application to Multicomponent Separation Process Simulation and Design*. PhD thesis, Clarkson University, 1984.
- [4] Radna Krishna and J. A. Wesselingh. The Maxwell–Stefan approach to mass transfer. *Chem. Eng. Sci.*, 52(6):861–911, 1997.
- [5] Ross Taylor, H. A. Kooijman, and J. S. Hung. A second generation nonequilibrium model for computer simulation of multicomponent separation processes. *Comp. Chem. Eng.*, 18(3):205–217, 1994.
- [6] Flora Yuxiang Zheng, T. T. Ng, and Garry L. Rempel. Catalytic distillation: A three-phase nonequilibrium model for the simulation of the aldol condensation of acetone. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40:5342–5349, 2001.
- [7] Hiromasa Komatsu. Application of the relaxation method for solving reacting distillation problems. *J. Chem. Eng. Japan*, 10(3):200–205, 1977.
- [8] Arnoud Higler, Ross Taylor, and Radna Krishna. Modeling of a reactive separation process using a nonequilibrium stage model. *Comp. Chem. Eng.*, 22:S111–S118, 1998. Suplemento.
- [9] Ross Taylor and Radna Krishna. Modelling reactive distillation –review–. *Chem. Eng. Sci.*, 55:5183–5229, 2000.
- [10] Hendrik A. Kooijman and Ross Taylor. Modelling mass transfer in multicomponent distillation. *Chem. Eng. J.*, 57:177–188, 1995.
- [11] Arnoud Higler, Radna Krishna, and Ross Taylor. Nonequilibrium cell model for packed distillation columns—the influence of maldistribution. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38:3988–3999, 1999.
- [12] Ross Taylor and Radna Krishna. *Multicomponent mass transfer*. John Wiley & Sons, 1993.
- [13] John C. Slattery. *Advanced transport phenomena*. Cambridge University Press, 1999.
- [14] P. A. Pilavachi and et al. Modeling y simulation of reactive distillation operations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36(8), 1997.
- [15] Leonard M. Naphtali and Donald P. Sandholm. Multicomponent separation calculations by linearization. *AIChE Journal*, 17(1):148–153, enero 1971.
- [16] Angelo Lucia and Sandro Macchietto. New approach to approximation of quantities involving physical properties derivatives in equation-oriented process design. *AIChE J.*, 29(5):705–712, septiembre 1983.
- [17] Richard L. Burden and J. Douglas Faires. *Análisis Numérico*. International Thomson, 1998.

- [18] H. Scott Fogler. *Elements of chemical reactor engineering*. Prentice Hall, 1999.
- [19] N Midoux and J. C. Chapentier. Influence de la dispersion axiale en phase gazeuse et liquide sur l'Efficacité du transfert de matière dans une colonne á garnissage arrosé ou noyé. *The Chem. Eng. Journal*, (3):200–210, 1972.
- [20] Ricardo Macías-Salinas and James Fair. Axial mixing in modern packings, gas and liquid phases: I. Single-phase flow. *AIChE J.*, 45:222, 1999.
- [21] Ricardo Macías-Salinas. *Gas and Liquid Phase Axial Dispersion Through Random and Structured Packing*. PhD thesis, The University of Texas at Austin, 1995.
- [22] Ricardo Macías-Salinas and James Fair. Axial mixing in modern packings, gas, and liquid phases: II. Two-phase flow. *AIChE J.*, 46:79, 2000.
- [23] Ricardo Macías-Salinas and James R. Fair. Axial mixing effects in packed gas-liquid contactors. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41(14):3429–3435, 2002.
- [24] M. J. Frank, J. A. Kuipers, R. Krishna, and W. P. Swaaij. Modelling of simultaneous mass and heat transfer with chemical reaction using the Maxwell-Stefan theory-I. Non-isothermal study. *Chem. Eng. Sci.*, 50(10):1661–1671, 1995.
- [25] M. J. Frank, J. A. Kuipers, G. F. Versteeg, and W. P. Van-Swaaij. Modelling of simultaneous mass and heat transfer with chemical reaction using the Maxwell-Stefan theory-i. model development and isothermal study. *Chem. Eng. Sci.*, 50(10):1645–1659, 1995.
- [26] Anthony L. Hines and Robert N. Maddox. *Mass transfer. Fundamentals and Applications*. Prentice-Hall, 1985.
- [27] M. F. Powers, D. J. Vickery, A. Arehole, and R. Taylor. A nonequilibrium stage model of multicomponent separation processes-V. computational methods for solving the model equations. *Comp. Chem. Eng.*, 12(12):1229–1241, 1988.
- [28] H. A. Kooijman and Ross Taylor. *The Chemsep Book, Technical Documentation*, octubre 1998.
- [29] R. H. Perry and D. Green. *Perry's Chemical Engineering's Handbook*. McGraw Hill, 6 edition, 1984.
- [30] Roy P. Whitney and J. E. Vivian. Absorption of sulfur dioxide in water. *Chem. Eng. Prog.*, 45(5):323–337, mayo 1949.
- [31] Ralph F. Strigle. *Random Packings and Packed Towers. Design and Applications*. Gulf Publishing Company, 1987.
- [32] Lowell Fellingner. *Absorption of Ammonia by Water and Acid in Various Standard Packings*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1941.
- [33] T. K. Sherwood and F. A. L. Holloway. Performance of packed towers-liquid film data for several packings. *Trans. AIChE*, 36:39–70, 1940.
- [34] Hendrik A. Kooijman and Ross Taylor. Estimation of diffusion coefficients in multicomponent liquid systems. *Ind. Eng. Chem. Res*, 30(6):1217–1220, 1991.
- [35] Robert C. Reid, John M. Prausnitz, and Bruce E. Poling. *The properties of gases and liquids*. McGraw Hill, 1987.
- [36] Carl L. Yaws. *Chemical Properties Handbook*. McGraw Hill, 1999.

Índice alfabético

- absorbedor
 - casos especiales, 57
 - funciones, 52
 - simplificaciones, 51
 - valores iniciales, 55
- absorción
 - NH₃
 - características, 72
 - resultados, 73
 - O₂
 - características, 76
 - resultados, 77
 - SO₂
 - características, 67
 - resultados, 67
- aplicaciones de los segmentos de no-equilibrio, 4
- características de los segmentos de no-equilibrio, 3
- coeficientes de difusión a dilución infinita, 95
- coeficientes de difusión binaria, 93
- coeficientes de transferencia de calor
 - analogía de Chilton–Colburn, 103
- coeficientes de transferencia de masa
 - correlación de Bravo y Fair, 101
 - correlación de Bravo, Rocha y Fair, 102
 - correlación de Onda et. al., 100
- comparación con datos experimentales, 82
- conductividad térmica de mezclas, 97
- constantes de Henry, 65
- correlaciones para cálculo de Bo, 32
- definición de etapa de equilibrio, 16
- definición de segmento de no-equilibrio, 37
- destilación en sistema cuaternario, 61
- desventajas de los segmentos de no-equilibrio, 4
- diferenciación de matrices, 116
- dispersión
 - algoritmo de Hartland–Mecklenburgh, 31
 - en estado estacionario, 23
 - modelo de Hartland–Mecklenburgh, 29
 - modelo de Mayauchi–Vermeulen, 25
- ecuaciones de transporte, 39
- ecuaciones diferenciales matriciales, 120
- ejemplo de reporte, 123
- elementos de [J] en etapas de equilibrio, 105
- elementos de [J] en segmentos de no-equilibrio, 108
- especificaciones diferentes a las cargas térmicas, 22
- forma matricial del algoritmo de Thomas, 121
- inclusión del efecto de flujo no ideal, 50
- integración de matrices, 117
- intervalos de validez de las correlaciones, 33
- ley de Henry, 65
- ley de Raoult, 65
- librería **Nu_mer_a**, 57
- limitaciones de las etapas de equilibrio, 1
- limitaciones en columnas empacadas, 2
- método de Broyden, 22
- método de Newton, 19
- método de Newton híbrido, 20
- Maxwell–Stefan
 - coeficientes de difusión, 91
 - coeficientes de transferencia de masa, 13
 - conversión J–N, 10
 - degeneración en ley de Fick, 10
 - factores termodinámicos, 8
 - forma general, 6
 - forma matricial, 9
 - fuerza impulsora generalizada, 7
 - termodinámica de procesos irreversibles, 7
- modelación de platos y empaques, 44
- modelo para flujo disperso, 48
- modelo para flujo tapón, 45
- modelos de celdas de no-equilibrio, 6
- número de segmentos, 65

obtención del software, 123

propiedades de puros, 95

prueba numérica de representación de valores límite, 63

reacciones gobernadas por la cinética y por el equilibrio, 16

simplificaciones a sistemas sin reacciones químicas, 42

tensión superficial de mezclas, 100

teorema de Sylvester

 formulación, 119

 implementación en *Mathematica*, 119

validación de procedimientos de cálculo, 64

valores y vectores característicos, 118

viscosidad de mezclas, 98