

# ESTADO DEL ARTE DE CORRELACIONES PARA EL MODELAMIENTO DEL FENÓMENO DE TRANSFERENCIA DE MASA EN COLUMNAS DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

STATE OF THE ART IN CORRELATIONS FOR MASS TRANSFER MODELING IN LIQUID-LIQUID EXTRACTION COLUMNS

Sebastian Gómez Páez\*

Recibido: 8 de agosto de 2018

Aceptado: 7 de noviembre de 2018

## Resumen

El modelo tradicional de ecuaciones MESH no contempla los fenómenos de transferencia de masa, los cuales están presentes en operaciones de separación y, desde un punto de vista más riguroso, deben ser tenidos en cuenta para una simulación más exitosa a la hora de proponer el diseño real de un equipo de esta índole. Numerosas teorías han sido propuestas para el modelamiento de este fenómeno, de las que se han derivado ecuaciones netamente teóricas y empíricas que a la fecha no han logrado reducir el error promedio en la estimación del 20 %, según la amplia literatura consultada. En este documento se presenta el estado del arte de las correlaciones disponibles para el modelamiento del fenómeno de transferencia de masa en columnas de extracción, incluyendo modelos de difusividad a dilución infinita en soluciones concentradas, coeficientes de transferencia de masa y cálculo de propiedades, que posteriormente pueden ser útiles para el modelamiento de columnas de extracción por ecuaciones MERSHQ.

**Palabras claves:** difusión, coeficientes de transferencia de masa, formación de gotas, ascenso de gotas, propiedades.

## Abstract

MESH equations model does not contemplate the mass transfer phenomena across the interphase in fluid-fluid separation operations even when they are present, nevertheless, there must be included when a rigorous simulation is going to be carried out in order to propose a real separation operation design. Several theories have been proposed (with deviations about 20 %) for the mass transfer coefficient estimation resulting in both theoretical and empirical equations in the last fifty years. It is presented a state of the art about the available correlations for the mass transfer modeling in liquid-liquid extraction columns, that is: models for the infinite dilution diffusion coefficient, concentrated-solution diffusion coefficient, mass transfer coefficient and some properties calculation, which is considered useful for the MERSHQ model in liquid-liquid extraction columns

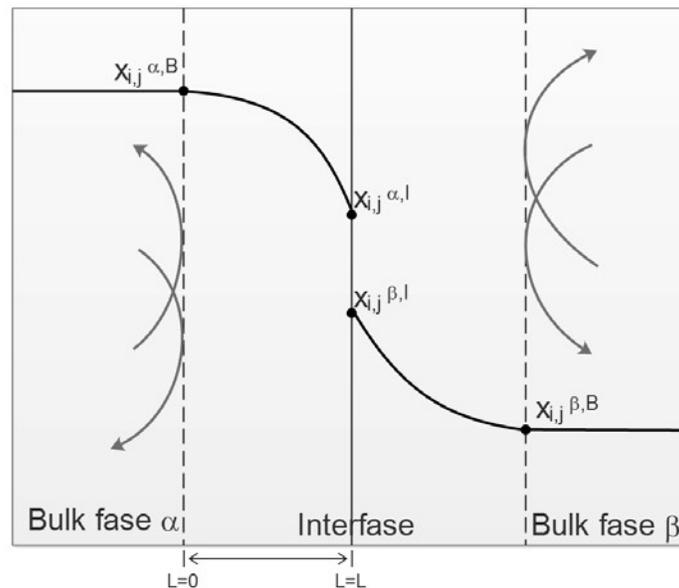
**Keywords:** diffusion, mass transfer coefficient, drop formation, drop rising, properties.

---

\* Ingeniero Químico, estudiante de Maestría en Ciencia y Tecnología Química. Grupo de investigación Procesos de Separación no Convencionales, UNED, Madrid, España. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3798-2728>. sebas.sandin@gmail.com/sgomez935@alumno.uned.es

## INTRODUCCIÓN

La teoría de la película es la preferida para incluir el fenómeno de transferencia de masa en interfaces fluido-fluido (Taylor y Krishna, 1993), ya que ha mostrado resultados interesantes a la hora de incluirse en operaciones de separación para hacer correcciones por condiciones de no equilibrio (Taylor, Krishna y Kooijman, 2003). El principio físico se basa en la suposición de que todos los fenómenos de transferencia de masa difusivos y convectivos se dan en una película delgada o capa que divide las fases en contacto (en el caso de extracción: refinado y extracto) en dos regiones: *bulk* (conocida también como seno del fluido) e interface. Es necesario aclarar que cada región tiene unas condiciones particulares de temperatura, presión y composición. La figura 1 representa gráficamente esta teoría.



**Figura 1.** Representación gráfica de la teoría de la película.

*Fuente:* Gómez (2017).

Se observa que entre  $L = 0$  y  $L = L$  ocurren los fenómenos de transferencia de masa que gobiernan este tipo de sistemas, tanto en la fase a como b. Ahora bien, es necesario conocer qué tipo de fenómenos suceden en esta capa; según algunas investigaciones (Rocha, Humphrey y Fair, 1986; Seibert y Fair, 1993; Skelland y Conger, 1973), existen tres tipos de fenómenos: formación, transporte y coalescencia de gotas. La formación de gotas tiene lugar cuando algunas moléculas de la fase continua, por ejemplo, empiezan a migrar hacia la dispersa (esto dependerá de las fuerzas impulsoras), formándose gotas de fase continua que se irán transfiriendo hasta lograr alguna condición de equilibrio. El transporte de gotas ocurre principalmente cuando las gotas, una vez formadas, empiezan a ascender (fase liviana) o descender (fase pesada) a lo largo de la columna de extracción. Finalmente, la coalescencia se da cuando hay gotas que eventualmente pueden unirse entre sí en la misma fase.

Claramente, modelar estos fenómenos requiere de procedimientos experimentales. Este trabajo se basa en citar las correlaciones más significativas producto de la experimentación que han sido publicadas en la literatura abierta de alto prestigio; aquí se presentan los modelos de Rocha et ál. (1986), Seibert y Fair (1993) y Skelland y Conger (1973), estudios clásicos que permiten incluir

los tres fenómenos mencionados con anterioridad. No obstante, en este análisis se especifica cómo proceder en cada uno de los términos necesarios para implementar estas correlaciones, esto es: cálculo de difusividades, propiedades y especificación de parámetros de diseño.

## MARCO TEÓRICO

El modelamiento del fenómeno transferencia de masa mediante la teoría de la película se da con base en la ecuación 1 (Krishnamurthy y Taylor, 1985; Lao, Kingsley, Krishnamurthy y Taylor, 1989; Lao y Taylor, 1994; Sridhar y Torres, 1998; Zimmermann, Gourdon, Joulia, Gorak y Casamatta, 1992), la cual se basa en la diferencia de concentraciones de *bulk* e interface como fuerza motriz.

$$N_i^\beta = C^\beta k_{i,j}^\beta a (x_i^{i,\beta} - x_i^{B,\beta}) + x_i^{I,\beta} N_i^\beta \quad (1)$$

El eje central de este trabajo es numerar las correlaciones disponibles más clásicas y relevantes para la estimación de  $k_{i,j}^\beta$ , es decir, el coeficiente de transferencia de masa total del par *i-j* en la fase b, el cual, se supone, incluye los tres fenómenos: formación, ascenso/descenso y coalescencia de gotas; fenómenos que dependen de los cálculos de coeficientes de difusión, propiedades y parámetros de diseño del equipo u operación a simular.

## Correlaciones para la estimación de coeficientes de difusión a dilución infinita

Una de las formas para estimar una propiedad, bien sea termodinámica o de transporte, es haciendo cálculos de esta en pares binarios cuando la composición de una de las especies se vuelve despreciable, es decir, en condiciones de dilución infinita. El primer modelo es mostrado en la ecuación 2 y fue propuesto por Stokes y Einstein (Edward J.T, 1970); este modelo es netamente teórico y sólo es válido cuando las moléculas que se difunden son muy grandes respecto a las del solvente, por ello tiende a fallar en la mayoría de casos. Uno de los métodos más conocidos es el de Wilke y Chang (1955) (ecuación 3), a pesar de que tenga altos porcentajes de error, según lo mostrado por Suárez-Iglesias, Medina, Pizarro y Bueno (2007). Los métodos propuesto por Hayduk y Minhas (1982) (ecuación 4), Tyn y Calus (1975) (ecuación 5) y Siddiqi y Lucas (1986) tienen errores promedio entre el 10 y 30 % en la estimación de los coeficientes de difusión a dilución infinita; sin embargo, aún se consideran confiables para simulación de columnas de extracción líquido-líquido (Sanpui y Khanna, 2003; Gómez, 2017).

$$\frac{D_{A-B\mu B}^\infty}{T} = \frac{k_B}{6\pi r_A} \quad (2)$$

$$D_{A-B}^\infty = 7.4 \times 10^{-8} \left[ \frac{(\varphi_B M_B)^{\frac{1}{2}} T}{\mu_B V_A^{0.6}} \right] \quad (3)$$

$$D_{A-B}^\infty = 1.55 \times 10^{-8} V_B^{-0.23} \mu_B^{-0.92} P_B^{0.5} P_A^{-0.42} T^{1.29} \quad (4)$$

$$D_{A-B}^{\infty} = 8.93 \times 10^{-8} V_A^{1/6} V_B^{-1/3} \mu_B^{-3} \mu_B^{-1} \left( \frac{P_B}{P_A} \right)^{0.6} T \quad (5)$$

Un modelo particularmente interesante es el presentado por Laddha y Degaleesan (1978), planteado por Laddha y Smith (1969) para varios experimentos con desviaciones promedio del 13 %, lo cual, desde el punto de vista práctico, resulta de considerar viable su aplicación en columnas de extracción. Hay que tener en cuenta que el término  $a_o$  tiene un valor de  $1.06 \times 10^{-9}$  cuando el agua es el soluto y de  $1.892 \times 10^{-9}$  para solutos diferentes al agua. Este modelo resulta de una adaptación de la ecuación de Stokes y Einstein, que relaciona el radio de las moléculas de solvente con los volúmenes molares del soluto y solvente.

$$\frac{D_{A-B\mu B}^{\infty}}{T} (V_A)^{\frac{1}{3}} = a_o \left( \frac{V_B}{V_A} \right)^{0.16} \quad (6)$$

Con base en las ecuaciones descritas se puede realizar la estimación de estos coeficientes para luego aplicarlos en las soluciones concentradas, es decir, en un caso más cercano a la realidad. Claramente, hay correlaciones más recientes, como las presentadas por Hsu, Tang y Chen (2000), Safi, Nicolas, Neau, y Chevalier (2008), Safi, Nicolas, Neau, y Escandell (2010) y Suárez-Iglesias et ál. (2007), que provienen de métodos de contribución o netamente probabilísticos. En algunos casos se pueden obtener resultados con desviaciones menores al 10 %; según la literatura al respecto, esto dependerá de la naturaleza del sistema y de la eficacia del procedimiento de cálculo.

### COEFICIENTES DE DIFUSIÓN EN SOLUCIONES CONCENTRADAS

Es de esperarse que los coeficientes de difusión dependan no solo de la temperatura y la naturaleza química del sistema, sino también de la composición (Taylor y Krishna, 1991). Por esto se han propuesto correlaciones que permiten corregir las condiciones de dilución infinita, entre las que está la media molar simple de Caldwell y Babb (1956), Dullien y Asfour (1985), Leffler y Cullinan (1970), Vignes (1966) y Taylor, Kooijman y Hung (1994), descritas en las ecuaciones 7 a 10, respectivamente. Según Taylor y Krishna (1993), estas correlaciones dependen del sistema; por ejemplo, las que incluyen viscosidad se podrían aplicar a sistemas en que las especies  $A$  y  $B$  pudieran tener viscosidades muy diferentes. Antes de continuar, se considera adecuado diferenciar el coeficiente de difusión de Fick y el de Maxwell-Stefan; a grandes rasgos, al primero lo gobierna la ley correspondiente a este fenómeno y se refiere a qué tan fácil se da el transporte de un compuesto en un medio; el segundo alude a un tipo de coeficiente de arrastre y su inverso hace referencia a la fricción entre moléculas en un proceso difusivo (Alzate y Gómez, 2008; R. Taylor y Krishna, 1993).

$$D_{A-B} = X_B D_{A-B}^{\infty} + X_A D_{A-B}^{\infty} + X_A D_{B-A}^{\infty} \quad (7)$$

$$D_{A-B} = D_{A-B}^{\infty} X_B + D_{B-A}^{\infty} X_A \quad (8)$$

$$(D_{A-B}\mu_{mix}) = (D_{A-B}^{\infty}\mu_B)^{X_B} + (D_{B-A}^{\infty}\mu_B)^{X_A} \quad (9)$$

$$\left(\frac{D_{A-B}}{\mu_{mix}}\right) = \left(\frac{D_{A-B}^{\infty}}{\mu_B}\right)^{X_B} + \left(\frac{D_{B-A}^{\infty}}{\mu_B}\right)^{X_A} \quad (10)$$

Ahora, se considera necesario diferenciar si las ecuaciones 2 a 10 aplican para el coeficiente de difusión de Fick o de Maxwell-Stefan; para ello se plantea la ecuación 11, la cual permite relacionarlos:

$$D = \mathfrak{D} \Gamma \quad (11)$$

El término  $D$  es el coeficiente de Fick y  $\mathfrak{D}$  el de Maxwell-Stefan; por su parte,  $\Gamma$  hace referencia a la corrección por no idealidad o *factor termodinámico*, presente principalmente en sistemas líquidos (Kooijman y Taylor, 1991; Mori, Oda, Ito, Aragaki y Liu, 1996; Şenol, 2001). El primero es función de la composición aún más notoriamente que el segundo; sin embargo, en condiciones de dilución infinita, el factor termodinámico tiende a la unidad, por tanto el coeficiente de Fick y de Maxwell-Stefan son iguales, es decir, las ecuaciones 2 a 6 sirven para cualquiera de estos; no obstante, cuando se trata de soluciones concentradas, las ecuaciones 7 a 10 se pueden aplicar para el de Fick o de Maxwell-Stefan, esto solo dependerá del sistema y su naturaleza química (Taylor y Krishna (1993). Sin embargo, estos referentes proponen un modelo específico para el de Maxwell-Stefan, que se muestra en la ecuación 12 y que tiene como base los trabajos de Kooijman y Taylor (1991) y Wesselingh y Krishna (1990).

$$\mathfrak{D}_{A-B} \left( D_{A-B}^{\infty} \frac{1+x_B-x_A}{2} \right) \left( D_{B-A}^{\infty} \frac{1+x_A-x_B}{2} \right) \quad (12)$$

La ecuación 12 es útil para estimar los coeficientes de difusión de Maxwell-Stefan, que posteriormente serán necesarios en las correlaciones para los de transferencia de masa, según el trabajo de Lao et ál. (1989). Es necesario insistir en que los coeficientes de Fick incluyen no idealidad y pueden ser multicomponente, mientras que los de Maxwell-Stefan pueden trabajarse por pares binarios, representando una gran ventaja a la hora de modelar el fenómeno de transferencia de masa en columnas de extracción. Por otro lado, trabajos más recientes, como los de Bosse y Bart (2006), presentan modelos para estimar el coeficiente de Fick con la energía de Gibbs en exceso; sin embargo, solo ha tenido éxito en sistemas binarios y no se han encontrado reportes en multicomponente.

### Estimación de propiedades

Este es uno de los factores más importantes a la hora de modelar el fenómeno de transferencia de masa en equipos de separación, ya que con base en este se calculan los coeficientes de difusión y transferencia de masa, limitando las dimensiones de los equipos y los rangos de aplicación de las correlaciones en cuestión. Las ecuaciones 13 y 14 muestran formas –no obstante ideales– de determinar la densidad y viscosidad de una mezcla, con buenos resultados según la experiencia de los autores.

$$\rho_{mix} = \sum_{i=1}^c X_i \rho_i \quad (13)$$

$$\ln(\mu_{mix}) = \sum_{i=1}^c X_i \ln(\mu_i) \quad (14)$$

En el caso particular de la viscosidad, existen numerosas formas de hacer correcciones por no idealidad, como el modelo de UNIVISCO y ASOG-VISCO (Tochigi, Yoshino y Rattan, 2005; Xu, Tang, Li, y Zhu, 2016).

El trabajo de Taylor et ál. (1994) muestra diferentes correlaciones para estimar densidades, viscosidades y tensiones superficiales para sustancias puras y mezclas. Otra alternativa es extraerlas mediante simuladores como Aspen Plus®, a partir de regresiones de datos experimentales en la base de datos DECHEMA.

### Coefficientes de transferencia de masa

Según el trabajo de Sanpui y Khanna (2003), aún es práctico emplear las correlaciones de Rocha et ál. (1986), Seibert y Fair (1993) y Skelland y Conger (1973), aun cuando sus desviaciones promedio son del orden del 20 %. Particularmente, el primero incluye la coalescencia de gotas; no obstante, los dos últimos productos de sus investigaciones lo excluyen. En primer lugar, se presenta el modelo de Skelland y Conger (1973) en las ecuaciones 15 a 20; la 19a se refiere a gotas circulantes no oscilantes y la 19b alude a las oscilantes; lo mismo para la 20, profundizado con más detalle por Skelland (1974), que es seguida por la de Rocha et ál. (1986) en las ecuaciones 21 a 24 y por la de Seibert y Fair (1993) en las 25 a 29.

$$k_{i,j}^{FG,D} = 0.0423 \left( \frac{d_p}{t_f} \right) \left( \frac{U_o^2}{d_p g} \right)^{0.089} \left( \frac{d_p^2}{\mathcal{D}_{i-j}^D t_f} \right)^{-0.334} \left( \frac{\mu_{mix}^D}{\sqrt{\rho_{mix}^D d_p \sigma_{mix}}} \right)^{-0.6} \quad (15)$$

$$k_{i,j}^{FG,C} = 0.386 \left( \frac{\mathcal{D}_{i-j}^C}{t_f} \right)^{0.5} \left( \frac{\rho_{mix}^C \sigma_{mix}}{\Delta \rho g t_f \mu_{mix}^C} \right)^{0.407} \left( \frac{g t_f}{d_p} \right)^{0.148} \quad (16)$$

$$k_{i,j}^{CG,D} = 0.173 \left( \frac{d_p}{t_f} \right) \left( \frac{\mu_{mix}^D}{\rho_{mix}^D \mathcal{D}_{i-j}^D} \right)^{-1.115} \left( \frac{\Delta \rho g d_p^2}{\sigma_{mix}} \right)^{1.302} \left( \frac{U_s^2 t_f}{\mathcal{D}_{i-j}^D} \right)^{0.146} \quad (17)$$

$$k_{i,j}^{CG,C} = 0.5959 \left( \frac{\mathcal{D}_{i-j}^C}{t_f} \right)^{1/2} \left( \frac{\rho_{mix}^C U_s^3}{g \mu_{mix}^C} \right)^{0.332} \left( \frac{d_p^2 \rho_{mix}^D \rho_{mix}^C U_s^3}{\mu_{mix}^C \sigma_{mix}} \right)^{0.525} \quad (18)$$

$$k_{i,j}^{A/DG,D} = 31.4 \left( \frac{D_{i-j}^D}{d_p} \right) \left( \frac{4D_{i-j}^D t_{A/D}}{d_p^2} \right)^{-0.34} \left( \frac{\mu_{mix}^D}{\rho_{mix}^D D_{i-j}^D} \right)^{-0.125} \left( \frac{d_p \rho_{mix}^C U_s^2}{\sigma_{mix}} \right)^{0.37} \quad (19a)$$

$$k_{i,j}^{A/DG,D} = 0.32 \left( \frac{D_{i-j}^D}{d_p} \right) \left( \frac{4D_{i-j}^D t_{A/D}}{d_p^2} \right)^{-0.14} \left( \frac{d_p U_s \rho_{mix}^C}{\mu_{mix}^C} \right)^{0.68} \left( \frac{\sigma_{mix}^3 \rho_{mix}^C}{g \mu_{mix}^C \Delta \rho} \right)^{0.1} \quad (19b)$$

$$k_{i,j}^{A/DG,C} = 0.725 \left( \frac{d_p U_s^2 \rho_{mix}^C}{\mu_{mix}^C} \right)^{-0.43} \left( \frac{\mu_{mix}^C}{\rho_{mix}^C D_{i-j}^C} \right)^{-0.58} U_s (1 - \phi) \quad (20a)$$

$$k_{i,j}^{A/DG,C} = \left( \frac{D_{i-j}^C}{d_p} \right) \left[ 50 + 0.0085 \left( \frac{d_p U_s \rho_{mix}^C}{\mu_{mix}^C} \right) \left( \frac{\mu_{mix}^C}{\rho_{mix}^C D_{i-j}^C} \right)^{0.7} \right] \quad (20b)$$

$$k_{i,j}^{FG,D} = \left( \frac{D_{i-j}^D U_o}{d_p} \right)^{0.5} \left( -6.0 + 0.07We + 6.5 \frac{\sigma_{ref}}{\sigma_{mix}} \right) \quad (21)$$

$$k_{i,j}^{FG,C} = \left( \frac{D_{i-j}^C U_o}{d_p} \right)^{0.5} \left( -6.0 + 0.07We + 6.5 \frac{\sigma_{ref}}{\sigma_{mix}} \right) \quad (22)$$

$$k_{i,j}^{A/DG,D} = \left( \frac{0.00375 U_s}{1 + \frac{D_{i-j}^D}{\mu_{mix}^C}} \right) (0.7 + 0.02We) \quad (23)$$

$$k_{i-j}^{A/DG,C} = \left[ 0.725 U_s (1 - \phi) \left( \frac{d_p U_s \rho_{mix}^C}{\mu_{mix}^C} \right)^{-0.43} \left( \frac{\mu_{mix}^C}{\rho_{mix}^C D_{i-j}^C} \right)^{-0.58} \right] (0.7 + 0.02We) \quad (24)$$

$$k_{i-j}^{FG,D} = 1.3 \left( \frac{D_{i-j}^D}{t} \right)^{0.5} \quad (25)$$

$$k_{i-j}^{FG,D} = 1.3 \left( \frac{D_{i-j}^D}{t} \right)^{0.5} \quad (26)$$

$$k_{i-j}^{A/DG,D} = 0.023U_s \left( \frac{\mu_{mix}^D}{\rho_{mix,j}^D D_{i-j}^D} \right)^{-0.5} ; \left\{ \frac{\left( \frac{\mu_{mix}^D}{\rho_{mix,j}^D D_{i-j}^D} \right)^{0.5}}{1 + \frac{\mu_{mix}^D}{\mu_{mix}^C}} \right\} > 6 \quad (27a)$$

$$k_{i-j}^{A/DG,D} = \left( \frac{0.00375U_s}{1 + \frac{\mu_{mix}^D}{\mu_{mix}^C}} \right) ; \left\{ \frac{\left( \frac{\mu_{mix}^D}{\rho_{mix,j}^D D_{i-j}^D} \right)^{0.5}}{1 + \frac{\mu_{mix}^D}{\mu_{mix}^C}} \right\} < 6 \quad (27b)$$

$$k_{i-j}^{A/DG,D} = 0.698 \left( \frac{D_{i-j}^C}{d_p} \right) \left( \frac{d_p U_s \rho_{mix,j}^C}{\mu_{mix,j}^C} \right)^{0.5} \left( \frac{\mu_{mix,j}^C}{\rho_{mix,j}^C D_{i-j}^C} \right)^{0.4} (1 - \phi) \quad (28)$$

Antes de continuar es necesario diferenciar las dos formas de las ecuaciones 19 y 20, ya que para conocer cuál variante se debe usar hay que determinar si las gotas son no oscilantes circulantes u oscilantes. Al respecto, los trabajos de Grace, Wairegi y Nguyen (1976), Hu y Kinter (1955), Johnson y Braida (1957) y Klee y Treybal (1956) pueden ser consultados. De las ecuaciones 15 a 28 se pueden derivar dos términos interesantes que se han encontrado particularmente diferenciados en la literatura, ya que existen numerosas correlaciones para su estimación: el *hold-up* y diámetro de partícula. En estos casos, Skelland y Conger (1973) proponen un procedimiento iterativo gráfico según la investigación de Zenz (1957) para el *hold-up* y según Scheele y Meister (1968) para el diámetro de partícula. Rocha et ál. (1986) y Seibert y Fair (1993) proponen procedimientos iterativos para el *hold-up* y ecuaciones sencillas para los diámetros de partícula. Las ecuaciones 29 y 30 aplican para el primero y 31 y 32 para el segundo.

$$\frac{d_p}{d_o} = 1.591 \left( \frac{U_o^2 \Delta \rho d_o}{\sigma_{mix}} \right)^{-0.068} \left( \frac{\Delta \rho d_o^2 g}{\sigma_{mix}} \right)^{-0.278} \quad WE < 2 \quad (29a)$$

$$\frac{d_p}{d_o} = 1.546 \left( \frac{U_o^2 \Delta \rho d_o}{\sigma_{mix}} \right)^{-0.021} \left( \frac{\Delta \rho d_o^2 g}{\sigma_{mix}} \right)^{-0.214} \quad WE > 2 \quad (29b)$$

$$\frac{U^D}{\phi} + \frac{U^C}{1-\phi} - \left( 2.725 \frac{\Delta \rho d_p g}{\rho_{mix}^C} \right)^{0.5} \left( \frac{1-\phi}{1+\phi^{1/3}} \right)^{0.917} = 0 \quad (30)$$

$$d_p = 1.15 \eta \left( \frac{\sigma_{mix}}{\Delta \rho g} \right) \quad (31)$$

$$\phi - \frac{U^D}{U_{so} e^{-1.92\phi} - \frac{U^C}{1-\phi}} = 0 \quad (32)$$

En la ecuación 32 el término  $U_{so}$  se refiere velocidad característica de deslizamiento en la película; por su parte, su procedimiento de cálculo puede ser revisado en la literatura (Scheid, Puget, Halasz, y Massarani, 1999; Seibert y Fair, 1988; Seibert y Fair, 1993). Es de esperarse que existan otras formas de determinar estos parámetros; por ejemplo, para el diámetro de partícula, según las correlaciones presentadas por Kumar y Hartland (1984) y Laddha y Degaleesan (1978), se usan las ecuaciones 33 y 34, respectivamente. Por otro lado, Laddha y Degaleesan (1978) también proponen un método para calcular el *hold-up* iterativamente (ecuaciones 35 y 36), a diferencia del de Sá, Góis, y Cavalcanti, (2010), que es de carácter correlacional (ecuación 37).

$$d_p = 1.592 \left( \frac{U_o^2}{2gd_o} \right)^{-0.0665} \left( \frac{\sigma_{mix}}{\Delta\rho g} \right)^{0.5} \quad (33)$$

$$d_p = d_o E_{\sigma}^{-0.4} \left[ 2.13 \left( \frac{\Delta\rho}{\rho_{mix}^D} \right)^{0.67} + e^{-0.13F_r} \right]; E_{\sigma} < 0.4 \quad (34a)$$

$$d_p = d_o E_{\sigma}^{-0.42} [1.24 + e^{-F_r^{0.42}}]; E_{\sigma} \geq 0.4 \quad (34b)$$

$$\phi(1-\phi) - \frac{U^D}{U_c} = 0 \quad (35)$$

$$U_c = 1.088 \left( \frac{U_o^2}{2gd_o} \right)^{-0.0818} \left( \frac{\sigma_{mix} \Delta\rho g}{\rho_{mix}^C 2} \right)^{0.25} \quad (36)$$

$$\phi = \left( \frac{L}{d_i^c} \right)^{-0.52} \left( \frac{U^D d_i^c \rho_{mix}^D}{\mu_{mix}^D} \right)^{0.73} \left( \frac{U^C d_i^c \rho_{mix}^C}{\mu_{mix}^C} \right)^{-0.2} \left( \frac{U^{D^2}}{d_i^c g} \right)^{-0.02} \quad (37)$$

$$E_{\sigma} = \frac{\Delta\rho g d_o^2}{\sigma_{mix}} \quad (38)$$

$$F_r = \frac{U_o^2}{gd_o} \quad (39)$$

Con base en las correlaciones presentadas con anterioridad, es necesario identificar el área a la cual está referido cada fenómeno de transferencia de masa para la formación de gotas. Skelland y Conger (1973) y Skelland (1974) proponen que esta área se asocie a la de los derramaderos o 3/5 de esta misma; no obstante, Rocha et ál. (1986) y Seibert y Fair (1993) (también este primero, después de un análisis detallado) coinciden en que esta área puede ser calculada según la ecuación 40, en la que se ve involucrado el diámetro de partícula y un parámetro de diseño como el número de agujeros. El área interfacial asociada al ascenso/descenso de gotas se muestra en la ecuación 41; correlación que, según Rocha et ál. (1986), Seibert y Fair (1993), Skelland y Conger (1973) y

Skelland (1974), es apropiada para este cálculo. Particularmente, se puede observar que se incluye el *hold-up* y el término  $h_c$ , que hace referencia a la altura de la capa donde se da este fenómeno y que se muestra en la ecuación 43a para Rocha et ál. (1986) y 42b para Seibert y Fair (1993), en el que se incluyen los efectos asociados a tensión superficial, disposición y tamaño de orificios y derramaderos (Skelland, 1974).

$$a^{FG} = N_p \pi d_p^2 \quad (40)$$

$$a^{ADG} = \frac{6\phi}{d_p} (A_{cot} - A_{der})(H_t - h_c) \quad (41)$$

$$h_c = \frac{0.5 \rho_{mix}^D U_o^2}{\Delta \rho g \left(1 - \frac{0.71}{\log(\text{Re})}\right)^2} + \frac{2.47 \rho_{mix}^C U_{der}^2}{\Delta \rho g} + \frac{17.72 \sigma_{mix} (\mu_{mix}^C)^{0.2} (\mu_{mix}^D)^0}{\Delta \rho g d_o^{1.4}} \quad (42a)$$

$$h_c = \frac{0.5 \rho_{mix}^D U_o^2}{\Delta \rho g \left(1 - \frac{0.71}{\log(\text{Re})}\right)^2} + \frac{2.47 \rho_{mix}^C U_{der}^2}{\Delta \rho g} + \frac{3.2 \sigma_{mix} \left(\frac{d_o^2 \Delta \rho g}{\sigma_{mix}}\right)}{d_o \Delta \rho g} \quad (42b)$$

$$\text{Re} = \frac{d_o U_o \rho_{mix,j}^D}{\mu_{mix}^D} \quad (43)$$

## DISCUSIÓN Y COMENTARIOS

Los modelos, constantes y correlaciones presentados en este trabajo forman parte de una investigación rigurosa sobre cálculo de propiedades, que es uno de los pasos fundamentales a la hora de simular columnas de separación, en este caso, líquido-líquido. Aunque a la fecha no se han encontrado documentos concisos con muestras de cálculo de coeficientes de transferencia de masa en columnas de platos perforados, algunos autores (Rocha et ál., 1986; Seibert y Fair, 1993) presentan datos de difusividad, viscosidad y densidad que permiten analizar si los métodos expuestos aquí son acordes a los datos experimentales. No obstante, el único documento con muestras de cálculo encontrada fue el de Seibert y Fair (1988), pero en columnas empacadas, en el que los resultados fueron del orden de  $10^{-3}$  cm/s. A esto hay que agregarle que uno de los documentos más controversiales de la literatura encontrado hasta el momento fue el publicado por Krishna, Nanoti y Goswami (1989), en el que se critica el modelo de Rocha et ál. (1986) por sobreestimar el efecto por formación de gotas (gracias a la inclusión del factor que involucra el número de Webber) y subestimar la eficiencia global cuando hay altas zonas de ascenso/descenso de gotas.

Un análisis cronológico ubica estas correlaciones en del siglo pasado, salvo la de Sá et ál. (2010); no obstante, existen documentos recientes que aun consideran válidas algunas de estas (Asadollahzadeh, Torab-Mostaedi, Torkaman y Safdari, 2016; Sanpui y Khanna, 2003; Sanpui, Singh y Khanna, 2004; Springer, 2004; Stella, Mensforth, Bowser, Stevens y Pratt, 2008; Tang, Zhang, Cai y Wang, 2013; Taylor et ál., 2003; Usman et ál., 2009; Yadav y Patwardhan, 2009).

Otros autores (Saien y Daliri, 2014; Wegener, Paul y Kraume, 2014) han ajustado estadísticamente el número de Sherwood local, es decir, aplican a lo largo de toda la película si se supone que se incluyen los tres fenómenos de transferencia de masa a sus experimentos, sin dejar de lado la esencia detrás de este importante número adimensional.

Otro método clásico-teórico para la estimación de los coeficientes de transferencia de masa, que evita incluir parámetros de diseño, es presentado por Taylor y Krishna (1993); sin embargo, este método implica conocer el espesor de la película donde se da la transferencia de masa (figura 1), cantidad que ha sido difícil de modelar según los autores. A esto se suma el hecho del extenso cálculo de eigenvalores en las matrices de Maxwell-Stefan para el coeficiente de difusión de Fick, ya que es con base en este que se realiza el proceso de cálculo. Teniendo en cuenta lo anterior, se recomienda tener una base amplia de correlaciones para la estimación de propiedades; para ello se pueden consultar otros documentos importantes, como los de Kumar y Hartland (1996; 1999), que son los autores que más han trabajado en el tema, con el fin de comparar, según rangos de aplicabilidad, desviaciones promedio y tiempo de cómputo.

## SÍMBOLOS Y ABREVIACIONES REPRESENTADOS EN EL S.I

### Símbolos

$N$	Flux molar
$c$	Concentración
$k$	Coefficiente de transferencia de masa
$a$	Área superficial
$x$	Fracción molar
$N_t$	Flux molar total
$T$	Temperatura
$r$	Radio promedio molecular
$\mu$	Viscosidad
$M$	Masa molar
$\phi$	Factor de asociación
$V$	Volumen
$D_{A-B}^{\infty}$	Difusividad entre A y B a dilución infinita
$P$	Parachute
$V$	Volumen molar
$a_o$	Factor correlacional
$D_{A-B}$	Difusividad entre A y B en soluciones concentradas
$D$	Matriz de coeficientes de difusión de Fick
$\mathfrak{D}$	Matriz de coeficientes de difusión de Maxwell-Stefan
$\Gamma$	Matriz de factores termodinámicos
$\rho$	Densidad
$d_p$	Diámetro de partícula
$U$	Velocidad
$t$	Tiempo
$\sigma$	Tensión superficial
$g$	Aceleración de la gravedad
$\phi$	Factor de retención <i>hold-up</i>
$We$	Número de Webber
$F_r$	Número de Froude

$E_o$	Número de Eötvös
$N_p$	Número de perforaciones del plato
$A^p$	Área transversal
$R_e$	Número de Reynolds
$h$	Altura
$H$	Espaciamiento entre platos

### Superíndice

$c$	Fase continua
$d$	Fase dispersa
$FG$	Formación de gotas
$A/DG$	Ascenso o descenso de gotas
$CG$	Coalescencia de gotas

### Subíndice

$A$	Sustancia A
$B$	Sustancia B
$mix$	Mezcla
$f$	Formación
$s$	Deslizamiento
$o$	Agujeros
$col$	Columna
$der$	Derramaderos

### REFERENCIAS

- Alzate, J., y Gómez, M. (2008). *Análisis y diseño de operaciones de separación con aplicaciones en Mat-Lab*. Manizales, Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
- Asadollahzadeh, M., Torab-Mostaedi, M., Torkaman, R., y Safdari, J. (2016). A new model for prediction of drop size distribution in a liquid-liquid extraction column. *RSC Advances*, 6(86), 82496-82504.
- Bosse, D., y Bart, H. (2006). Prediction of diffusion coefficients in liquid systems. *Industrial y Engineering Chemistry Research*, 45(5), 1822-1828.
- Caldwell, C., y Babb, A. (1956). Diffusion in ideal binary liquid mixtures. *The Journal of Physical Chemistry*, 60(1), 51-56.
- Dullien, F., y Asfour, A. (1985). Concentration dependence of mutual diffusion coefficients in regular binary solutions: A new predictive equation. *Industrial y Engineering Chemistry Fundamentals*, 24(1), 1-7.
- Edward, J. T. (1970). Molecular volumes and the Stokes-Einstein equation. *Journal of Chemical Education*, 47(4), 261.
- Grace, J., Wairegi, T., y Nguyen, T. (1976). Shapes and velocities of single drops and bubbles moving freely through immiscible liquids. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 54(3), 167-173.

- Gómez, S. (2017). *Desarrollo de un algoritmo para la simulación de cascadas de extracción en fase líquida aplicando modelos de no equilibrio* (tesis de grado). Facultad de Ingeniería Química, Fundación Universidad de América, Bogotá, Colombia.
- Hayduk, W., y Minhas, B. (1982). Correlations for prediction of molecular diffusivities in liquids. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 60(2), 295-299.
- Hsu, Y., Tang, M., y Chen, Y. (2000). A group contribution correlation of the mutual diffusion coefficients of binary liquid mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 173(1), 1-21.
- Hu, S., y Kinter, R. (1955). The fall of single liquid drops through water. *AIChE Journal*, 1(1), 42-48.
- Johnson, A., y Braida, L. (1957). The velocity of fall of circulating and oscillating liquid drops through quiescent liquid phases. *Can. J. Chem. Eng.*, 35, 165-172.
- Klee, A., y Treybal, R. (1956). Rate of rise or fall of liquid drops. *AIChE Journal*, 2(4), 444-447.
- Kooijman, H., y Taylor, R. (1991). Estimation of diffusion coefficients in multicomponent liquid systems. *Industrial y Engineering Chemistry Research*, 30(6), 1217-1222.
- Krishna, R., Nanoti, S., y Goswami, A. (1989). Mass-transfer efficiency of sieve tray extraction columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 28(5), 642-644.
- Krishnamurthy, R., y Taylor, R. (1985). A nonequilibrium stage model of multicomponent separation processes. part I: model description and method of solution. *AIChE Journal*, 31(3), 449-456.
- Kumar, A., y Hartland, S. (1984). Correlation for drop size in liquid/liquid spray columns. *Chemical Engineering Communications*, 31(1-6), 193-207.
- Kumar, A., y Hartland, S. (1996). Unified correlations for the prediction of drop size in liquid-liquid extraction columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(8), 2682-2695.
- Kumar, A., y Hartland, S. (1999). Correlations for prediction of mass transfer coefficients in single drop systems and liquid-liquid extraction columns. *Chemical Engineering Research and Design*, 77(5), 372-384.
- Laddha, G., y Degaleesan, T. (1978). *Transport phenomena in liquid extraction*. EE. UU.: McGraw-Hill Companies.
- Laddha, G., y Smith, J. (1969). A generalized equation for liquid diffusivities. *Indian Chemical Engineer*, 11, 109-114.
- Lao, M., Kingsley, J., Krishnamurthy, R., y Taylor, R. (1989). A nonequilibrium stage model of multicomponent separation processes VI: simulation of liquid-liquid extraction. *Chemical Engineering Communications*, 86(1), 73-89.
- Lao, M., y Taylor, R. (1994). Modeling mass transfer in three-phase distillation. *Industrial y Engineering Chemistry Research*, 33(11), 2637-2650.
- Leffler, J., y Cullinan, H. (1970). Variation of liquid diffusion coefficients with composition. Binary systems. *Industrial y Engineering Chemistry Fundamentals*, 9(1), 84-88.
- Mori, H., Oda, A., Ito, C., Aragaki, T., y Liu, F. (1996). Thermodynamic factors derived from group contribution activity coefficient models. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 29(2), 396-398.

- Rocha, J., Humphrey, J., y Fair, J. (1986). Mass-transfer efficiency of sieve tray extractors. *Industrial y Engineering Chemistry Process Design and Development*, 25(4), 862-871.
- Sá, R., Góis, L., y Cavalcanti, C. (2010). Dispersed phase holdup in a liquid-liquid extraction column. *Latin American Applied Research*, 40(4), 373.
- Safi, A., Nicolas, C., Neau, E., y Chevalier, J. (2008). Diffusion coefficients of organic compounds at infinite dilution in mixtures involving associating compounds. Experimental determination and modeling by group contribution methods. *Journal of Chemical y Engineering Data*, 53(2), 444-448.
- Safi, A., Nicolas, C., Neau, E., y Escandell, J. (2010). Diffusion coefficients of organic compounds at infinite dilution in ternary mixtures: experimental determinations and modeling. *Journal of Chemical y Engineering Data*, 55(12), 5449-5452.
- Saien, J., y Daliri, S. (2014). Improving performance of liquid-liquid extraction with temperature for mass transfer resistance in both phases. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(3), 808-814.
- Sanpui, D., y Khanna, A. (2003). Selection of mass transfer correlations for rate based liquid-liquid extraction model. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 20(4), 609-616.
- Sanpui, D., Singh, M., y Khanna, A. (2004). Rate-based nonisothermal LLX model and its experimental validation. *AIChE Journal*, 50(2), 368-381.
- Scheele, G., y Meister, B. (1968). Drop formation at low velocities in liquid-liquid systems: Part I. prediction of drop volume. *AIChE Journal*, 14(1), 9-15.
- Scheid, C., Puget, F., Halasz, M., y Massarani, G. (1999). Fluid dynamics of bubbles in liquid. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 16(4), 351-358.
- Seibert, A., y Fair, J. (1988). Hydrodynamics and mass transfer in spray and packed liquid-liquid extraction columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 27(3), 470-481.
- Seibert, A., y Fair, J. (1993). Mass-transfer efficiency of a large-scale sieve tray extractor. *Industrial y Engineering Chemistry Research*, 32(10), 2213-2219.
- ŞENOL, A. (2001). Vapor-liquid equilibrium modeling of associated systems using a linear solvatochromic approach. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 25(4), 259-266.
- Siddiqi, M., y Lucas, K. (1986). Correlations for prediction of diffusion in liquids. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64(5), 839-843.
- Skelland, A., y Conger, W. (1973). A rate approach to design of perforated-plate extraction columns. *Industrial y Engineering Chemistry Process Design and Development*, 12(4), 448-454.
- Skelland, A. (1974). *Diffusional mass transfer*. New York: John Wiley y Sons.
- Springer, P. (2004). *Mass transfer effects in distillation*. Países Bajos: Universidad de Amsterdam.
- Sridhar, L., y Torres, M. (1998). Stability calculations for nonequilibrium separation processes. *AIChE Journal*, 44(10), 2175-2180.
- Stella, A., Mensforth, K., Bowser, T., Stevens, G., y Pratt, H. (2008). Mass transfer performance in karr reciprocating plate extraction columns. *Industrial y Engineering Chemistry Research*, 47(11), 3996-4007.

- Suárez-Iglesias, O., Medina, I., Pizarro, C., y Bueno, J. (2007). Modeling of tracer diffusion in liquids when solute–solvent interactions are present. *Fluid Phase Equilibria*, 253(2), 155-164.
- Tang, J., Zhang, X., Cai, W., y Wang, F. (2013). Liquid–liquid extraction based on droplet flow in a vertical microchannel. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 49, 185-192.
- Taylor, R., Kooijman, H., y Hung, J. (1994). A second generation nonequilibrium model for computer simulation of multicomponent separation processes. *Computers y Chemical Engineering*, 18(3), 205-217.
- Taylor, R., y Krishna, R. (1993). *Multicomponent mass transfer*. EE. UU.: John Wiley y Sons.
- Taylor, R., Krishna, R., y Kooijman, H. (2003). Real-world modeling of distillation. *Chemical Engineering Progress*, 98, 28-39.
- Tochigi, K., Yoshino, K., y Rattan, V. (2005). Prediction of kinematic viscosities for binary and ternary liquid mixtures with an ASOG-VISCO group contribution method. *International Journal of Thermophysics*, 26(2), 413-419.
- Tyn, M., y Calus, W. (1975). Diffusion coefficients in dilute binary liquid mixtures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 20(1), 106-109.
- Usman, M., Sattar, H., Hussain, S., Muhammad, H., Asghar, A., y Afzal, W. (2009). Drop size in a liquid pulsed sieve-plate extraction column. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26(4), 677-683.
- Vignes, A. (1966). Diffusion in binary solutions. Variation of diffusion coefficient with composition. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(2), 189-199.
- Wegener, M., Paul, N., y Kraume, M. (2014). Fluid dynamics and mass transfer at single droplets in liquid/liquid systems. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 71, 475-495.
- Wesselingh, J., y Krishna, R. (1990). *Mass transfer*. New York: Ellis Horwood Series in Chemical Engineering.
- Wilke, C., y Chang, P. (1955). Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, 1(2), 264-270.
- Xu, Y., Tang, X., Li, J., y Zhu, X. (2016). Viscosity estimation of ternary mixtures containing ionic liquid from their binary subsystems: a comparison of three viscosity equations. *Fluid Phase Equilibria*, 427, 166-174.
- Yadav, R., y Patwardhan, A. (2009). CFD modeling of sieve and pulsed-sieve plate extraction columns. *Chemical Engineering Research and Design*, 87(1), 25-35.
- Zenz, F. (1957). Calculate fluidization rates. *Petroleum Refiner*, 36(8), 147-155.
- Zimmermann, A., Gourdon, C., Joulia, X., Gorak, A., y Casamatta, G. (1992). Simulation of a multicomponent extraction process by a nonequilibrium stage model incorporating a drop population model. *Computers y Chemical Engineering*, 16, S403-S410.

