



ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS
PROFESIONALES ZARAGOZA



Universidad Nacional Autónoma de México

ANALISIS FENOMENOLOGICO DE LA DIFUSION
EN SISTEMAS SOLIDOS POROSOS
CON REACCION

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N
MARCO ANTONIO GARCIA LOPEZ
ALEJANDRO JIMENEZ URUETA
EFREN PEREZ VAZQUEZ



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E .

CAPITULO I	GENERALIDADES	3
CAPITULO II	ECUACIONES DE TRANSFERENCIA DE MASA Y COEFICIENTES DE DIFUSION.	8
2.1	Ecuaciones de transferencia de masa	16
2.2	Ecuación de continuidad	20
2.3	Coefficientes de difusión en mezclas gaseosas	24
2.4	Coefficientes de difusión en líquidos	39
CAPITULO III	POROSIDAD	72
3.1	Clasificación de poros	76
3.2	Análisis de la estructura porosa	77
CAPITULO IV	ADSORCION	117
4.1	Adsorción física y química	124
4.2	Calor de sorción	126
4.3	Ley de Henry e isoterma de sorción	130
4.4	Isoterma de Langmuir	132
4.5	Isoterma BET	136
4.6	Condensación capilar. Histéresis	140
CAPITULO V	PROCESOS DE TRANSPORTE DE MASA INTRAPARTICULA	146
5.1	Difusión molecular	153
5.2	Difusión de Knudsen	153
5.3	Difusión en la región de transición	155

5.4	Difusión superficial	159
5.5	Flujo de Poiseuille	169
CAPITULO VI PROCESOS DE TRANSPORTE EXTERNOS		173
6.1	Transferencia de masa fluido-sólido	181
6.2	Transferencia convectiva de energía	228
6.3	Dispersión en medios porosos	233
6.4	Flujo de fluidos en medios porosos	241
6.5	Flujo bifásico vertical descendente	252
CAPITULO VII DIFUSION CON REACCION EN UN MEDIO POROSO CATALITICO		275
7.1	Procesos de transporte en una reacción catalizada	284
7.2	Factor de efectividad en sistemas isotérmicos	287
7.3	Factor de efectividad en geometrías simples para una reacción irreversible de primer orden	289
7.4	Reacción reversible de primer orden	310
7.5	Sistemas con cambio de volumen debido a la reacción	317
7.6	Factor de efectividad para cinética de Langmuir-Hinselwood	332
7.7	Factor de efectividad generalizado	341
7.8	Factor de efectividad para caso no isotérmico	346
7.9	Resistencia a la transferencia de masa externa	364
7.10	Efectos externos de gradientes de masa y temperatura	370
7.11	Criterios de simplificación	376
CONCLUSIONES		382
BIBLIOGRAFIA		386

INTRODUCCION

Dentro de la industria química de procesos existe una amplia gama de operaciones en las cuales ocurren fenómenos de transferencia de masa, destacando entre ellas las que se llevan a cabo en presencia de una reacción química, como lo son por ejemplo dos de los procesos que actualmente repercuten en la economía del país: La transformación catalítica del dióxido a trióxido de azufre en el proceso de producción de ácido sulfúrico y la hidrodesulfuración, también catalítica, de las naftas del petróleo en el proceso de producción de gasolinas.

Las reacciones industrialmente importantes son en su mayoría heterogéneas, predominando las que se llevan a cabo entre las fases fluidas en presencia de un catalizador poroso. La selección adecuada de este último redundará en la eficiencia de los procesos. Sin embargo, actualmente a nivel nacional esta actividad se realiza rodeada de un empirismo considerable. De ahí la importancia de estructurar el análisis racional y sistemático de fenómeno de la difusión en sistemas sólidos porosos con reacción catalítica. La mística de este trabajo radica en la interrelación de los fenómenos de transporte aplicados en la Ingeniería Química motivo por el cual se plantearon los siguientes objetivos :

1. Describir y analizar los principales procesos de transporte que se presentan dentro de sistemas sólidos porosos y la forma

- en que afectan la velocidad global de una reacción catalítica.
2. Presentar los modelos de mayor relevancia en la literatura que sirven para entender, describir y/o cuantificar los distintos mecanismos presentes en estos sistemas.
 3. Analizar los principales modelos para la difusión dentro del sistema sólido poroso.
 4. Establecer el concepto de efectividad y su determinación cuantitativa en reacciones dentro de catalizadores porosos, efectuadas con limitaciones en la velocidad global del proceso.
 5. Visualizar las aplicaciones que ofrece el análisis fenomenológico de la difusión en sistemas sólidos porosos con reacción catalizada.

CAPITULO I

GENERALIDADES

Llevar a cabo el diseño y control de los distintos equipos utilizados en las operaciones comunes de Ingeniería Química es un gran problema, y para su solución deben considerarse tres grupos de factores. El primer grupo corresponde a las relaciones cuantitativas, tales como la Ley de la conservación de la materia, de los elementos y de la energía y la Ley de proporciones definidas. El segundo grupo corresponde a las diferentes relaciones de equilibrio físico y químico por las que los ingenieros pueden determinar las posibles limitaciones de que una operación se efectúe. Así, la segunda Ley de la termodinámica puede considerarse como una relación de equilibrio e incluirse en este grupo. Finalmente el tercer grupo comprende las relaciones de velocidad, las cuales especifican la rapidez a la que los procesos físicos ó químicos pueden ocurrir y posteriormente sirven para determinar la capacidad de algunos equipos específicos.

Esta clasificación general de los principios utilizados en la Ingeniería Química puede ser ilustrada en forma sencilla si se considera un sistema de reacción.

Las relaciones cuantitativas determinan la relación existente entre la corriente de alimentación y los productos finales, así como también la relación del cambio de temperatura y calor cedido o ganado.

Las relaciones de equilibrio especificarían la máxima conversión que se podría alcanzar a una temperatura y presión dadas. Las relaciones de velocidad determinan cuanto reactivo ha desaparecido por unidad de tiempo y que tan cerca se encuentra el sistema del equilibrio.

Para el primer grupo de relaciones no es necesario emprender alguna investigación que busque comprobar la aplicabilidad de las mismas a las operaciones de ingeniería, y para su uso son empleadas técnicas simples. Las relaciones de equilibrio son importantes y en la actualidad son bien conocidas, pudiéndose encontrar la información requerida para su uso en manuales y tablas de datos termodinámicos.

Sin embargo las relaciones de velocidad involucran ecuaciones empíricas que en ocasiones no son muy exactas, además de que raramente se dispone en forma directa de las constantes empíricas necesarias.

En procesos químicos con reacción, la velocidad con que esta se efectúe, resulta, como es obvio, de gran importancia. Mucho menos obvio, pero no menos importantes podrían ser las velocidades de transferencia de calor y masa.

La velocidad de transferencia de masa y calor de/o hacia una zona de reacción química comunmente determina la velocidad de reacción química y limita el equilibrio. En otros casos los materiales reaccionantes se acarrean juntos por la transferencia en la interfase de uno de ellos y la velocidad de transferencia de masa determina la rapidez del proceso global. Pero aún más, existe un grupo muy importante de operaciones ingenieriles que no involucran reacción química y que dependen de la velocidad de transferencia de calor y masa.

Así, el análisis de la velocidad de transferencia de masa está inclui-

da dentro del tercer grupo de relaciones, y quizá sea la rama de los fenómenos de transporte menos estudiada, pues por ejemplo el hablar de la viscosidad o de la conductividad térmica de algún fluido resulta de uso común, incluso fuera de las universidades, mientras que el término difusividad no se ha generalizado a tal grado. Con respecto a los coeficientes fenomenológicos antes mencionados se tiene que los dos primeros pueden encontrarse a las condiciones requeridas, con relativa facilidad, en la literatura, o bien determinadas experimentalmente sin grandes dificultades. Por el contrario, los datos de difusividad si bien han sido estudiados para muy distintos sistemas, son más difíciles de localizar en la literatura y su determinación es más compleja al tener que lograr un medio estancado.

Pero esto no solo ocurre con los coeficientes fenomenológicos, pues incluso por la gran analogía entre las transferencias de energía y de masa, algunas ecuaciones desarrolladas por el estudio de la transferencia de energía han sido adecuadas para el transporte de masa.

En el presente trabajo, se estudiarán los principios fundamentales de la difusión en medios porosos y el panorama antes esbozado puede servirnos para ubicarlo de una manera general. Debiendo considerarse que a pesar de haber un gran número de publicaciones concernientes a la difusión en medios porosos, las características propias de dichos sistemas han originado que las expresiones encontradas, si bien representan en forma adecuada el fenómeno, aún están en su etapa de evolución.

Al presentarse la difusión en un medio poroso se debe tener presente que en función de las características del mismo será el tipo de di-

fusión presente, así, si el radio del poro es mayor a la trayectoria libre media del gas ($r > \lambda$) se presentaría la difusión ordinaria, si la trayectoria libre media es mayor que el radio del poro ($r < \lambda$) predominaría un proceso difusivo con choque en la pared (Difusión Knudsen) y cuando $r = \lambda$ habría un proceso difusivo en la región de transición, en el que ambos mecanismos contribuyen al flux difusivo. Pero el flux difusivo puede verse incrementado por dos fenómenos, la difusión superficial y el flujo de Poiseuille. En el primer caso el flux difusivo se da a causa del salto de las moléculas adsorbidas en la superficie del medio poroso que pasan de un sitio a otro a causa de su gran movilidad, mientras que el flujo de Poiseuille es un caso especial de difusión dada la existencia de gradientes de presión.

Como puede observarse el flujo a través de medios porosos presenta algunas variantes, y la importancia de su estudio se debe a que es un proceso encontrado con frecuencia en los procesos industriales pudiendo ejemplificarse con los lechos catalíticos y no catalíticos en los que como se requiere de una gran superficie, se utilizan materiales porosos, o en los procesos de separación y análisis de gases y líquidos.

En el segundo capítulo se analiza la difusión molecular planteando inicialmente las ecuaciones que rigen la transferencia de masa, posteriormente se analizan los diferentes tipos de difusión molecular como lo es la difusión del trazador, autodifusión y difusión a dilución infinita. Las últimas secciones del capítulo corresponden a las principales expresiones teóricas y empíricas que se han desarrollado para la determinación de los coeficientes de difusión en mezclas binarias y multicomponentes de gases y líquidos.

En el tercer capítulo se estudian las propiedades de los medios porosos, como lo es la porosidad y el factor de tortuosidad que permite

incluir los efectos de variación de superficie y trayectoria de flujo al adecuar las ecuaciones de flujo al caso de medios porosos.

El cuarto capítulo corresponde al estudio del proceso de adsorción el cual no puede desligarse del flujo en medios porosos, debido a la gran interacción fluido-sólido que se presenta. Así se analiza desde lo que es en sí la adsorción física y química, el calor de adsorción, la Ley de Henry, las isotermas de adsorción y la relación de la histéresis en la determinación de la distribución del tamaño de poro.

Una vez que se han desarrollado los conceptos anteriores, en el capítulo cinco se analizan los procesos de transporte que ocurren en el sólido poroso, particularizando en los procesos difusivos, iniciándose con la difusión molecular y la definición de la difusividad efectiva, así como el análisis de la difusión de Knudsen y de transición. Finalmente se analiza la difusión superficial y el flujo de Poiseuille.

En el capítulo seis se continúan estudiando los procesos de transporte que ocurren en la parte externa del medio poroso como lo son la transferencia de masa y calor convectivas y la dispersión.

Con toda esta base fenomenológica, en el capítulo siete se introduce un concepto importante, conocido como factor de efectividad, el cual indica la medida con la cual contribuyen los procesos de transporte a la velocidad global de una reacción catalizada.

NOMENCLATURA CAPITULO II

- A
- A : Constante de la correlación de Hayduck Chang.
- a : Número de vecinos más cercanos, Teoría de Eyring.
- B
- B : Constante de la correlación de Hayduck Chang.
- b : Número de vecinos más cercanos en una capa. Teoría de Eyring.
- C
- C_i : Concentración molar de la especie i.
- D
- D_{AB} : Coeficiente de difusión molecular binaria.
- D_{AB}^{∞} : Coeficientes de difusión a dilución infinita.
- D_B : Coeficiente de autodifusión de B.
- D_B^* : Coeficiente de difusión del trazador en la solución de A y B.
- D_{i-m} : Coeficiente de difusión del componente i en la mezcla.
- D_{i-m}^{∞} : Coeficiente de difusión del componente i en la mezcla diluida.
- E
- e : Energía de activación para el proceso de difusión.
- F
- F : Fuerza friccional.
- F_{SE} : Grupo de la correlación de Stokes-Einstein.

J

- \underline{j}_i : Flux molar relacionado con la velocidad de difusión molar.
 δ_i : Flux molar relacionado con la velocidad de difusión másica.
 \underline{j}_i : Flux másico relacionado con la ~~velocidad~~ de difusión molar.
 \underline{j}_i : Flux másico relacionado con la velocidad de difusión másica.

K

- k : Constante de Boltzman.
 k : Constante de asociación, ecuación (2.150).

M

- M_i : Peso molecular del componente i .
 m : Masa de una molécula, ecuación (2.32).

N

- N : Concentración molecular.
 N_0 : Número de Avogadro.
 \underline{N}_i : Flux molar en coordenadas fijas.
 \underline{n}_i : Flux másico en coordenadas fijas.
 n : Parámetro ajustable, ecuación (2.100).

Q

- q : Movilidad de la partícula.

R

- R : Constante del modelo del gas ideal.

- R_A : Término de reacción en base molar.
 R_i : Relación de volúmenes, ecuación (2.152).
 R_{ij} : Coeficiente de fricción ij .
 r_A : Término de reacción base masa.
- S
 S : Función de disipación, ecuación (2.136).
- T
 T : Temperatura.
 T_{b1} : Temperatura de ebullición normal de i .
 T_{ci} : Temperatura crítica de i .
 T^* : Temperatura de la relación de Neufel.
 t : Tiempo.
 t_p^* : Parámetro del potencial de Stockmayer (gas polímero).
- U
 \bar{U} : Velocidad predicha por la teoría cinética.
 \underline{u} : Vector unitario normal a la superficie de control.
- V
 \underline{v} : Velocidad media másica.
 \underline{v}^* : Velocidad media molar.
 \underline{v}_i : Velocidad de difusión del componente i con respecto a la velocidad media másica.
 \underline{v}_i^* : Velocidad de difusión del componente i con respecto a la velocidad media molar.

- V_i : Volumen molar parcial de i .
 V_D : Volumen molecular de difusión.
 V_f : Volumen libre.
 \underline{V}_m : Volumen del medio.
 V_A, V_B : Volumen molar del soluto y del disolvente.
 \underline{v}_i : Velocidad del componente i .
- W**
- w : Fracción de la energía de red, ecuación (2.113).
 w_i : Fracción másica del componente i .
- X**
- x : Primera coordenada rectangular.
 x_i : Fracción mol del componente i .
- Y**
- y : Segunda coordenada rectangular.
 y_i' : Fracción mol del componente i , libre del componente 1 .
- Z**
- Z : Factor de compresibilidad.
 z : Tercera coordenada rectangular.
 z : Frecuencia de colisión con la pared, ecuación (2.34).

LETRAS GRIEGAS

- α_n : Polarizabilidad de la molécula no pólara.
 β : Factor termodinámico de Darken.
 β_F : Coeficiente de deslizamiento de Stokes-Einstein.
 γ_A^{∞} : Coeficiente de actividad a dilución infinita.
 γ_p : Momento dipolar del gas polar.
 δ : Componente en la dirección "y" de la distancia entre colisiones, ecuación (2.39).
 δ : Distancia media de transferencia de momentum entre moléculas colisionadas, medida en la dirección normal al plano, (2.111).
 $\delta_{\text{máx}}$: Parámetro de la correlación para coeficientes de difusión de gases polar-polar.
 ϵ_i : Parámetro de Lennard-Jones, energía de interacción de i.
 ϵ_n : Energía de interacción del gas no polar (Parámetro ϵ_i de Lennard-Jones).
 ϵ_p : Energía de interacción del gas polar (Parámetro ϵ_{st}).
 ϵ_{st} : Energía de interacción de Stockmayer.
 ϵ_{AB} : Energía de interacción de A y B.
 η^* : Coeficiente de fricción molar promedio.
 λ : Trayectoria libre media.
 μ : Viscosidad del componente i.
 ζ_{ij} : Coeficiente de fricción entre los componentes ij de la teoría mecánico estadística.
 ρ : Densidad.
 ρ_i : Concentración en masa del componente i.
 σ_i : Diámetro de colisión del componente i (Parámetro de Lennard-Jones).
 σ_i : Factor de fricción, ecuación (2.86).

- σ_n : Diámetro de colisión del gas no polar, parámetro de Lennard-Jones.
 σ_p : Diámetro de colisión del gas polar, parámetro de Stockmayer.
 σ_{st} : Diámetro de colisión de Stockmayer.
 ϕ : Fracción volumen.
 ϕ_{ij} : Coeficiente de fricción de la aproximación de Lamm-Dullien.
 ϕ_{ij}^v : Coeficiente de fricción por unidad de volumen de solución.
 χ : Factor de corrección para coeficientes de difusión, propuesto por Enskog, ecuación (2.68).
 Ω_D : Integral de colisión.
 ∇ : Operador nabla.
 $\psi(r)$: Función del potencial de Stockmayer, ecuación (2.64).
 $\psi_{cr}(r)$: Función de centros puntuales de repulsión, ecuación (2.70).

CAPITULO II**ECUACIONES DE TRANSFERENCIA DE MASA Y COEFICIENTES DE DIFUSION****INTRODUCCION**

El término difusión en la Ingeniería Química es un concepto de uso extensivo. En la mayoría de las situaciones de importancia técnica, la difusión molecular es del tipo conocido como difusión "ordinaria", la cual resulta del movimiento de las moléculas entre dos puntos del sistema que se encuentran a condiciones distintas.

Las moléculas se mueven a muy altas velocidades pero viajan distancias extremadamente cortas antes de chocar con otras moléculas y ser despedidas en direcciones aleatorias. De ahí que, la migración de moléculas individuales sea lenta, excepto para densidades moleculares bajas.

Supóngase que existe una región M en la cual hay una alta concentración de la especie A, circundada por una región m con baja concentración de la misma, con lo cual se establecerá un flux de M hacia m que llevará mayor cantidad de moléculas de A que el flux de m hacia M. El flux total de moléculas que entran y salen de ambas regiones puede ser el mismo, en cuyo caso el flux neto sería cero, pero en general hay un flux neto de A desde M hacia m, el cual es proporcional a la diferencia entre la concentración más alta y la concentración menor y a la velocidad de intercambio total de moléculas entre las dos regiones. En esta forma los gradientes de concentración tienden a eliminarse por difusión.

La difusión puede ocurrir como resultado de gradientes de concentración, temperatura, presión, a causa de un potencial externo eléctrico o de otro tipo que se aplique a una mezcla.

En el presente capítulo solo se tratará de la difusión molecular que es debida a los gradientes de concentración, iniciándose con la presentación de las ecuaciones que rigen la transferencia de masa, posteriormente se especificarán los diferentes tipos de difusión molecular que se presentan entre los fluidos y se finalizará estableciendo algunos de los métodos de determinación de coeficientes de difusión de gases y líquidos para sistemas binarios y mezclas multicomponentes.

Todo esto se analiza debido a que estos conocimientos son la base para el estudio de la difusión en sistemas sólidos porosos.

2.1 ECUACIONES DE TRANSFERENCIA DE MASA.

En el desarrollo de las ecuaciones de difusión es necesario definir dos tipos de velocidades medias locales: la másica y la molar.

La velocidad media másica (\underline{v}) hace uso para su definición de la concentración de masa, ρ_i , que es la masa de la especie i por unidad de volumen de solución. (en este trabajo se entenderá por solución una mezcla gaseosa, líquida o sólida que forme una sola fase). La definición viene dada por

$$\underline{v} = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i \underline{v}_i}{\sum_{i=1}^n \rho_i} \quad (2.1)$$

en donde \underline{v}_i es la velocidad de la especie i con respecto a coordenadas fijas. Asimismo puede definirse la velocidad media molar (\underline{v}^*) al ponderar con respecto a la concentración en moles, c_i , que son las moles de la especie i por unidad de volumen de solución.

La ecuación para la velocidad media molar es

$$\underline{v}^* = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \underline{v}_i}{\sum_{i=1}^n c_i} \quad (2.2)$$

Las velocidades anteriores están referidas a coordenadas fijas pero además pueden definirse las llamadas velocidades de difusión a coordenadas móviles, y son :

$$\underline{V}_i = \underline{v}_i - \underline{v} = \text{velocidad de difusión de } i \text{ con respecto a la velocidad media másica.} \quad (2.3)$$

$$\underline{V}_i^* = \underline{v}_i - \underline{v}^* = \text{velocidad de difusión de } i \text{ con respecto a la velocidad media molar.} \quad (2.4)$$

Una vez que se han definido las velocidades y concentraciones es conveniente definir los fluxes de transporte másico y molar. El flux másico o molar de la especie i es una entidad vectorial cuya magnitud representa la masa o moles de la especie, que atraviesan una unidad de área en una unidad de tiempo. El movimiento puede estar referido a cualquiera de las velocidades anteriormente definidas.

Por lo que los fluxes relativos a coordenadas estacionarias son:

$$\underline{n}_i = \rho v_i \quad (\text{másico}) \quad (2.5)$$

$$\underline{N}_i = C_i v_i \quad (\text{molar}) \quad (2.6)$$

Los fluxes relacionados con la velocidad de difusión másica (coordenadas móviles) son:

$$\underline{j}_i = \rho v_i \quad (\text{másico}) \quad (2.7)$$

$$\underline{J}_i = C_i v_i \quad (\text{molar}) \quad (2.8)$$

y los fluxes relacionados a la velocidad de difusión molar son:

$$\underline{j}_i = \rho v_i \quad (\text{másico}) \quad (2.9)$$

$$\underline{J}_i = C_i v_i \quad (\text{molar}) \quad (2.10)$$

La relación entre el flux molar para coordenadas móviles y el gradiente de concentración es conocido como coeficiente de difusión molecular, que en el caso de un componente A difundiendo en B se denota como D_{AB} y se relaciona mediante:

$$\underline{J}_A = - D_{AB} \nabla C_A = - D_{AB} C \nabla X_A \quad (2.11)$$

La ecuación (2.11) es conocida como una de las formas de la

primera ley de Fick, la cual surge de relacionar al flux másico o molar, con la diferencia en concentraciones entre dos puntos distintos del sistema en estudio. El signo negativo se introduce cuando es necesario para la obtención de un valor positivo del flux. Otra forma muy usada de la primera ley de Fick es:

$$\underline{N}_A = - C D_{AB} \nabla X_A + X_A (\underline{N}_A + \underline{N}_B) \quad (2.12)$$

$$\underline{N}_B = - C D_{AB} \nabla X_A + X_A (\underline{N}_A + \underline{N}_B) \quad (2.13)$$

La ecuación (2.12) indica que al flux molar de A, \underline{N}_A , con respecto a un estado de referencia estacionario es la resultante del vector $X_A (\underline{N}_A + \underline{N}_B)$ que es el flux de A producido por el movimiento global del fluido y el vector $\underline{J}_A = - C D_{AB} \nabla X_A$ que es el flux difusivo de A.

Cuando se presenta la contradifusión equimolar el flux neto \underline{N} es cero, ($\underline{N}_A = - \underline{N}_B$) y se obtiene:

$$\underline{N}_A = - D_{AB} \nabla C_A = \underline{J}_A \quad (2.14)$$

$$\underline{N}_B = - D_{BA} \nabla C_B = \underline{J}_B \quad (2.15)$$

Es decir, que en un sistema binario en el que no existe transferencia neta los fluxes para ambos sistemas de referencia son iguales.

Por otra parte si la concentración total $C = C_A + C_B$ es constante $\nabla C = 0$ y $\nabla C_A = -\nabla C_B$, uniendo este resultado a (2.14) y (2.15) se obtiene:

$$\underline{N}_A = -\underline{N}_B$$

$$-D_{AB} \nabla C_A = D_{BA} \nabla C_B$$

$$-D_{AB} \nabla C_A = D_{BA} (-\nabla C_A)$$

de donde:

$$D_{AB} = D_{BA} \quad (2.16)$$

Lo cual implica la igualdad de los coeficientes de difusión binaria.

Debido a su importancia en operaciones de transferencia de masa los coeficientes de difusión han sido estudiados extensivamente.

Se puede hablar por ejemplo de diferentes tipos de difusión molecular o difusión ordinaria. Para ilustrar esto, supóngase que se tienen al alcance varias soluciones de dos líquidos A y B (fig. 2.1) y que además se dispone de isótopos de la sustancia A, a los que se denomina A^* y de la sustancia B (B^*). Si a una solución en la que se tienen los componentes A y B se le hace un estudio de la difusión del trazador B^* , entonces se dice que se obtiene el coeficiente de difusión del trazador, o de intradifusión, D_{B^*B} , en las soluciones de A y B. En la medida que $x_B \rightarrow 1$, es decir, que "la solución es prácticamente B puro", entonces el coeficiente que se obtiene es $D_{B^*B} = D_{BB}$ que es conocido como el coeficiente de "autodifusión" de B (también denotado por D_B).

Cuando $x_A \rightarrow 1$ se obtiene el coeficiente de difusión del trazador B^* en A prácticamente puro, $D_{B^*A}^\infty = D_{BA}^\infty$ al cual se le conoce como coeficiente a "dilución infinita" de B en A. La curva descrita anteriormente es la de los coeficientes de difusión del trazador B^* en soluciones de A y B, y una descripción análoga correspondería a la curva superior que es la de difusión del trazador A^* .

La curva central corresponde a la difusión ordinaria de A ó B en soluciones de A y B, es decir a la curva de coeficientes de difusión ordinaria $D_{AB} = D_{BA}$. En la (fig. 2.1) puede verse que $D_{AB}^\infty \neq D_{BA}^\infty$.

En la literatura se le da más importancia al coeficiente de difusión molecular D_{AB} , pero no se debe de hacer a un lado la importancia que cobra D_{AB} para el caso de líquidos.

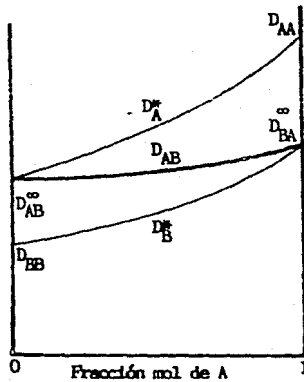


Fig. 2.1 Coeficiente de autodifusión

D_{AA} , D_{BB} , difusión mutua D_{AB} , difusión del trazador D_A^* , D_B^* , y de dilución infinita, D_{AB}^{∞} , para una mezcla binaria de A y B, en la que los dos componentes son líquidos. En general la zona de mayor interés es la línea central.

2.2 ECUACION DE CONTINUIDAD PARA UNA MEZCLA BINARIA.

Para el desarrollo de esta ecuación Bird et al (1980) hacen uso

del volumen de control presentado en la (fig. 2.2).

En general, para aplicar la ley de la conservación de la masa para la especie A en el elemento de volumen $\Delta x \Delta y \Delta z$, fijo en el espacio, a través del cual se transfiere una mezcla binaria de A y B, se tiene:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{entrada} \\ \text{de masa} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{salida} \\ \text{de masa} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Velocidad de "Generación"} \\ \text{o "Desaparición" de masa} \\ \text{por reacción química} \end{array} \right] =$$

$$\left[\begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{acumulación} \\ \text{de masa} \end{array} \right] \quad (2.17)$$

Las distintas contribuciones en el balance de masa en unidades de g/seg son:

1. Entrada de masa de A a través de la cara situada en x:

$$\rho_A v_{Ax} |_x \Delta y \Delta z = n_{Ax} |_x \Delta y \Delta z [=] \frac{g}{\text{seg cm}^2} \text{ cm}^2 [=] \frac{g}{\text{seg}}$$

2. Salida de masa de A a través de la cara situada en $x + \Delta x$:

$$\rho_A v_{Ax} |_{x+\Delta x} \Delta y \Delta z = n_{Ax} |_{x+\Delta x} \Delta y \Delta z [=] \frac{g}{\text{seg cm}^2} \text{ cm}^2 [=] \frac{g}{\text{seg}}$$

3. Velocidad de "Generación" o "Desaparición" debido a una reacción química:

$$r_A \Delta x \Delta y \Delta z [=] \frac{g}{\text{seg cm}^3} \text{ cm}^3 [=] \frac{g}{\text{seg}}$$

4. Acumulación de masa de A en el elemento de volumen:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} (\Delta x \Delta y \Delta z) [=] \frac{(g/\text{cm}^3)}{\text{seg}} \text{ cm}^3 [=] \frac{g}{\text{seg}}$$

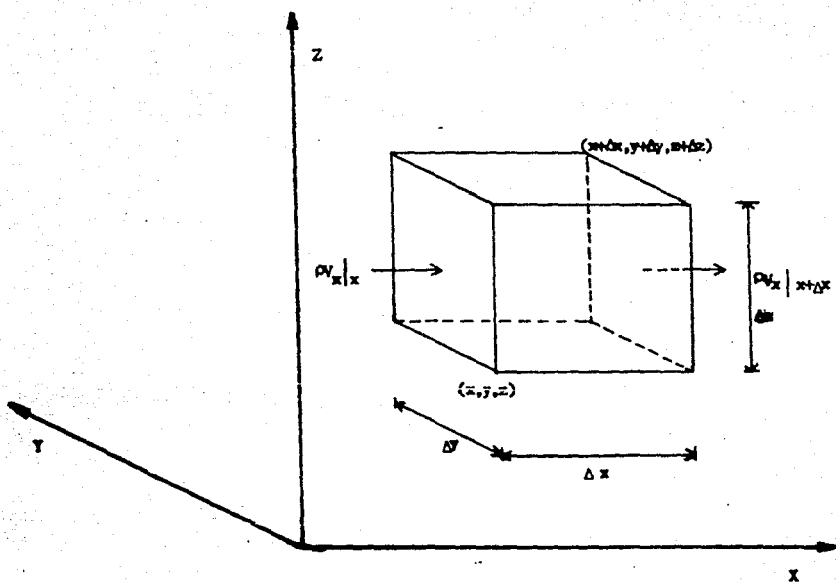


Fig. 2.2 Volumen de control para el desarrollo de la ecuación de continuidad.

Escribiendo el balance completo, incluyendo los términos de entrada y salida para las direcciones "y" y "z"; dividiendo entre $\Delta x \Delta y \Delta z$ y tomando el límite cuando Δx , Δy y Δz tienden a cero:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \left[\frac{\partial n_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial n_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial n_{Az}}{\partial z} \right] = r_A \quad (2.18)$$

Esta es la ecuación de continuidad para el componente A de una mezcla binaria y puede expresarse en notación vectorial como:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}_A) = r_A \quad (2.19)$$

y para el componente B

$$\frac{\partial \rho_B}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}_B) = r_B \quad (2.20)$$

Sumando estas dos expresiones, como $\mathbf{n}_A + \mathbf{n}_B = \rho_A \mathbf{v}_A + \rho_B \mathbf{v}_B = \rho \mathbf{v}$ y aplicando la ley de conservación de la materia expresada en la forma $r_A + r_B = 0$ se obtiene:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (2.21)$$

que es la ecuación de continuidad para la mezcla, aplicable también a un componente puro. En el caso en que se tiene una mezcla o fluido de densidad constante y bajo régimen permanente se obtiene que:

$$(\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}) = 0 \quad (2.22)$$

El desarrollo anterior puede hacerse en base molar y llegar a:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \mathbf{N}_A) = R_A \quad (2.23)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \mathbf{N}_B) = R_B \quad (2.24)$$

Sustituyendo la ecuación (2.12) en la (2.23) y con la relación

$$\underline{N}_A + \underline{N}_B = C \underline{v}^*$$

$$-\frac{\partial C_A}{\partial t} + (\underline{v} \cdot C_A \underline{v}^*) = (\underline{v} \cdot C D_{AB} \nabla x_A) + R_A \quad (2.25)$$

en forma análoga la ecuación (2.19) es:

$$-\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + (\underline{v} \cdot \rho_A \underline{v}) = (\underline{v} \cdot \rho D_{AB} \nabla w_A) + r_A \quad (2.26)$$

Si ρ y D_{AB} son constantes, (2.26) toma la forma

$$-\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \rho_A (\underline{v} \cdot \underline{v}) + (\underline{v} \cdot \nabla \rho_A) = D_{AB} \nabla^2 \rho_A + r_A \quad (2.27)$$

y $(\underline{v} \cdot \underline{v}) = 0$ para ρ constante de donde, al dividir entre el peso molecular M_A se tiene que:

$$-\frac{\partial C_A}{\partial t} + \underline{v} \cdot \nabla \cdot C_A = D_{AB} \nabla^2 C_A + R_A \quad (2.28)$$

Quando el sistema es estático $v=0$ y no hay reacción química, se tiene:

$$-\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 C_A \quad (2.29)$$

Que es conocida como segunda ley de difusión de Fick. Esta ecuación se utiliza generalmente para difusión en sólidos o en líquidos estacionarios.

Las ecuaciones anteriores son utilizadas en el análisis fenomenológico de sistemas en los que se puede establecer un balance diferencial, de allí la importancia que conlleva su presentación.

2.3 COEFICIENTES DE DIFUSION EN MEZCLAS GASEOSAS.

Las expresiones teóricas que representan al coeficiente de difu-

sión en mezclas gaseosas a baja densidad, como una función de las propiedades moleculares del sistema fueron desarrolladas por Jeans, Chapman y Sutherland, los cuales utilizaron los resultados de la teoría molecular de los gases. De esta forma puede analizarse en primer término el movimiento de las moléculas gaseosas y posteriormente obtener la expresión del coeficiente de difusión en función de las propiedades del sistema.

Considérese así un volumen de control, fig. 2.3 en el cual la mezcla gaseosa se encuentra estática, o fluye laminarmente en dirección x , puede suponerse entonces que la transferencia de la especie A en la dirección y se efectúa únicamente a nivel molecular. Al aplicar un balance de masa sobre dicho elemento tenemos

$$\oint_{S_1} \rho (\mathbf{v} \cdot \mathbf{u}) dS_1 + \frac{\partial}{\partial t} \iiint_V \rho dV = 0 \quad (2.30)$$

En donde el primer término representa el flujo másico que pasa a través de la superficie de control hacia afuera del volumen de control en este término, \mathbf{u} es el vector unitario normal a la superficie de control S_1 , es positivo si el flujo másico sale del volumen de control, y negativo si entra a él. El segundo término representa la acumulación másica dentro del elemento de volumen y en el caso de un flujo másico constante a través de la superficie S_1 , se tiene :

$$\oint_S (\mathbf{v} \cdot \mathbf{u}) dS_1 = 0 \quad (2.31)$$

Esto nos indicaría que el flujo másico de la mezcla a través de S_1 en las direcciones positiva y negativa de y es el mismo.

Al considerar como primera aproximación que la mezcla está formada por gases cuyas moléculas son de igual tamaño y masa, que tengan

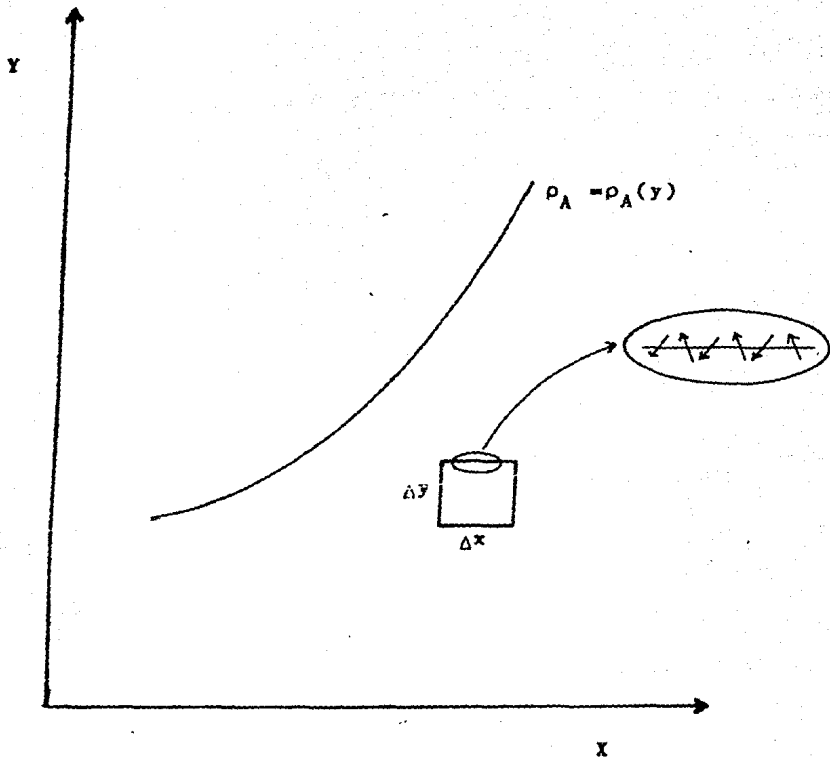


Fig. 2.3 Movimiento molecular en la superficie de un volumen de control y perfil de concentraciones.

igual velocidad media, lo cual solo es válido parcialmente para la mezcla de isótopos del mismo elemento, se tiene que el fluido neto molecular de la mezcla es cero, esto es, que un número igual de moléculas pasa por S_1 en ambos sentidos.

Pero si se trata ahora el caso particular del componente A, como su concentración ρ_A en y_1 es mayor que en y_2 el flujo molecular neto de A (no el de la mezcla), a través de S_1 en la dirección y es diferente de cero, pues pasan más moléculas por S_1 en el sentido negativo de y que en el positivo.

De la teoría cinética de los gases a baja densidad se tiene que

$$\bar{U} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.32)$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n d^2 N} \quad (2.33)$$

$$z = \frac{1}{4} N \bar{U} \quad (2.34)$$

$$\bar{U} = \left(\frac{8RT}{N_0 m} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.35)$$

La ecuación de continuidad, en función de las moléculas en movimiento es :

$$\int m \frac{\bar{U}}{n_4} \Delta x \Delta z \Big|_{y^-} - \int m \frac{\bar{U}}{n_4} x z \Big|_{y^+} = 0 \quad (2.36)$$

al considerar las N moléculas en el volumen unitario.

$$\rho \frac{\bar{U}}{4} \Delta x \Delta z \Big|_{y^-} - \rho \frac{\bar{U}}{4} \Delta x \Delta z \Big|_{y^+} = 0 \quad (2.37)$$

Para el caso del componente A, donde hay una diferencia de concen-

traciones, el flux neto de masa sería:

$$j_{Ay} = \frac{\bar{U}}{4} \rho_A \Big|_{y^-} - \frac{\bar{U}}{4} \rho_A \Big|_{y^+}$$

6

$$j_{Ay} = \left(\rho_A \Big|_{y^-} - \rho_A \Big|_{y^+} \right) \frac{\bar{U}}{4} \quad (2.38)$$

Suponiendo que a lo largo de algunas trayectorias libres medias se tiene un perfil de concentraciones lineal

$$\rho_A \Big|_{y^+} \approx \rho_A = \frac{\partial \rho_A}{\partial y} \delta \quad (2.39)$$

$$\rho_A \Big|_{y^-} = \rho_A - \frac{\partial \rho_A}{\partial y} \delta \quad (2.42)$$

en donde δ es la componente en y de la distancia entre colisiones

$$y^- = y - \delta \quad (2.41)$$

$$y^+ = y + \delta \quad (2.42)$$

Sustituyendo las relaciones 2.39 y 2.40 en 2.38 se tiene :

$$j_{Ay} = -2 \frac{\bar{U}}{4} \delta \frac{\partial \rho_A}{\partial y} \quad (2.43)$$

Se ha encontrado que δ se relaciona con la trayectoria libre media por :

$$\delta = \frac{2}{3} \lambda \quad (2.44)$$

y entonces

$$j_{Ay} = -\frac{\bar{U} \lambda}{3} \frac{\partial \rho_A}{\partial y} \quad (2.45)$$

por comparación con la primera ley de Fick en una sola dirección

$$j_{Ay} = -D_{AA} \frac{\partial \rho_A}{\partial y} = -\frac{\bar{U} \lambda}{3} \frac{\partial \rho_A}{\partial y} \quad (2.46)$$

y por tanto

$$D_{AA^*} = \frac{\bar{U}\lambda}{3} \quad (2.47)$$

Sustituyendo las expresiones para \bar{U} y λ se tiene que :

$$D_{AA^*} = \frac{\left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{0.5} \left(\frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 N}\right)}{3}$$

6

$$D_{AA^*} = \frac{2}{3 \pi^{1/2} d^2 N} \left(\frac{k T}{m}\right)^{1/2} \quad (2.48)$$

Considerando un gas que cumple con el modelo ideal

$$P = cRT = NKT$$

$$N = \frac{P}{KT} = \frac{PN_0}{RT} \quad (2.49)$$

por lo que

$$D_{AA^*} = \frac{2}{3 \pi^{1/2} P d^2} \left(\frac{k^2 T^3}{m}\right)^{1/2} \quad (2.50)$$

Esta expresión aún y cuando tiene su origen en un modelo muy simple es de gran utilidad, pues permite establecer las variables que afectan el coeficiente de difusión en mezclas gaseosas y éstos son en términos generales una dependencia inversa con la presión y en una mayor proporción una relación directa con la temperatura.

Correlación de Chapman-Enskog.

Chapman y Enskog en forma independiente desarrollaron una expresión que tiene sus bases en lo expuesto anteriormente, pero consideran las fuerzas de atracción y repulsión molecular mediante el uso del potencial de Lennard-Jones, encontrando que

$$D_{AB} = \frac{1.858 \cdot 10^{-3} T^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{\frac{1}{2}}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (2.51)$$

la cual fué deducida para mezclas gaseosas binarias de baja densidad consistentes de moléculas no polares y monoatómicas.

Para determinar σ_{AB} y ϵ_{AB} se utilizan las siguientes reglas de mezclado

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2} (\sigma_A + \sigma_B) \quad (2.52)$$

$$\epsilon_{AB} = (\epsilon_A \epsilon_B)^{\frac{1}{2}} \quad (2.53)$$

$$\frac{k T}{\epsilon_{AB}} = \frac{k T}{(\epsilon_A \epsilon_B)^{\frac{1}{2}}} = T \left[\frac{k}{\epsilon_A} \frac{k}{\epsilon_B} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.54)$$

Los valores de σ_i , ϵ_i y k/ϵ_i pueden encontrarse reportados en la literatura. Con ellos se determina σ_{AB} de la ecuación 2.52. Con este último valor se puede encontrar igualmente de tablas Ω_D al sustituir los valores en la ecuación 2.51 y se obtiene D_{AB} .

En el caso de los componentes que no están reportados en tablas los parámetros pueden determinarse a partir de :

$$\sigma_i = 1.18 (V_{bi})^{\frac{1}{3}} \quad (2.55)$$

$$\epsilon_i/k = 1.21 T_{bi} \quad (2.56)$$

6

$$kT/\epsilon_i = 1.30 \frac{T}{T_{ci}} \quad (2.57)$$

$$\Omega_D = \frac{1.06036}{(T^*)^{0.15610}} + \frac{0.19300}{\exp(0.47635 T^*)} + \frac{1.03587}{\exp(1.52996 T^*)}$$

$$\frac{1.76474}{\exp(3.89411 T^*)} \quad (2.58)$$

La correlación para D_D es conocida como la relación de Neufeld et al.

Correlación de Fuller, Schettler y Giddings.

Esta correlación tiene un carácter empírico y fue desarrollada mediante una regresión basada en 340 valores experimentales del coeficiente de difusión de 153 sistemas binarios. Dicha correlación está dada por

$$D_{AB} = \frac{10^{-2} T^{1.75} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{\frac{1}{2}}}{P \left[(EV_D)_A^{\frac{1}{3}} + (EV_D)_B^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad (2.59)$$

donde:

T: Temperatura ($^{\circ}K$)

P: Presión (atm).

M: Peso Molecular o estructural de difusión

EV_D : Volumen molecular de difusión

El carácter empírico de esta correlación se debe a que considera los volúmenes moleculares de difusión, pero guarda la funcionalidad con P, M_A , M_B de la ecuación de Chapman-Enskog y considera una mayor influencia de T.

Tabla 2.1 Volúmenes atómicos o estructurales de difusión (V_D)

Especie	V_D
C	16.50
H	1.98
O	5.48
(N)	5.69
(Cl)	19.50

Tabla 2.1 Continuación.

(S)	17.00
Anillo aromático	-20.20
Anillo heterocíclico	-20.20

Los valores entre paréntesis fueron determinados con pocos datos.

En Reid, Prausnitz y Sherwood se presentan datos para volúmenes moleculares simples, así por ejemplo, para H_2 $\Sigma V_D = 7.07$ por lo que en estos casos es preferible usar esos datos experimentales, en lugar de la aproximación que para este mismo caso sería $\Sigma V_D = 3.96$.

Como se trabaja con base en la estructura de las moléculas, es decir, sumando los volúmenes atómicos o estructurales de los diferentes componentes de una molécula, este método obtendría los mismos resultados para los coeficientes de difusión binaria de los isómeros estructurales A y A' con otro componente B, esto es, $D_{AB} = D_{A'B}$.

D_{AB} de Mezclas Gaseosas Polar - No Polar.

Para este caso se utiliza la ec. de Chapman-Enskog (ec. 2.49), así como la misma función de energía potencial, pero se modifican las reglas de mezclado.

Hirschfelder, Curtiss y Bird proponen:

$$\alpha_{np} = \frac{1}{2} (\alpha_n + \alpha_p) f_c^{-\frac{1}{2}} \quad (2.60)$$

$$\epsilon_{np} = (\epsilon_n \epsilon_p)^{\frac{1}{2}} f_c' \quad (2.61)$$

$$f_c = 1 + (1/\sqrt{2}) (\alpha_n t_p^* / \sigma_n^2) \sqrt{\epsilon_p \epsilon_n} \quad (2.62)$$

Los subíndices n y p representan al componente no polar y al polar respectivamente, así como np a la mezcla de ámbos; α' es la polarizabilidad de la molécula no polar (cm^3) y t_p^* uno de los parámetros del potencial de Stockmayer.

$$t_p^* = (1/\sqrt{8}) (\gamma_p^2 / \epsilon_p \sigma_p^2) \quad (2.63)$$

en la que γ_p es el momento dipolar del gas polar. Para el caso de gases comunes existen reportados en la literatura datos de α_n y t_p^* . σ_n y

ϵ_n son parámetros de L-J y σ_p y ϵ_p son parámetros de Stockmayer.

D_{AB} de Mezclas Gaseosas Polar - Polar.

Para la estimación de D_{AB} en el caso de una mezcla binaria polar-polar se ha tomado como base de estudio lo establecido por Stockmayer.

Las fuerzas que hay entre moléculas polares son las repulsivas de nube electrónica y las de atracción ~~de~~ dispersión de London. Por otra

parte se tiene que la polaridad origina una distribución de carga asimétrica que hace que deba considerarse una contribución electrostática en la energía potencial. El tratamiento matemático para describir dichas interacciones es complejo y en éste, la contribución a la energía potencial puede expresarse como una serie infinita en potencias del inverso de la distancia de separación que hay entre dos puntos, correspondientes a cada molécula, la cual es llamada desarrollo de multipolo. Los coeficientes de los diversos términos del inverso de la distancia son producto de dos funciones, una que toma en cuenta la orientación relativa de las moléculas y otra que considera la distribución de carga. La descripción de la distribución de carga está en términos de los multipolos, por lo que puede contener un número variable de términos. Una descripción simple consideraría solo cargas netas, en tanto que una completa pero a la vez más compleja, consideraría la suma vectorial de los momentos dipolos, esto es, cada carga multiplicada por su respectivo brazo de momento, el cual se toma de acuerdo a algún centro arbitrario. Pero además en el caso de moléculas de polaridad más compleja se estaría hablando de tensores de un orden superior y se trabajaría con interacciones de cuadrupolo u octapolo. Con ello se muestra la complejidad de un tratamiento riguroso y la necesidad de hacer simplificaciones al tratar con pares moleculares polares.

Así el potencial polar que es más utilizado es el de Stockmayer, que establece como única distribución de carga importante la originada por interacciones dipolo-dipolo y se representa por:

$$\psi(r) = 4 \epsilon_{st} \left[(\sigma_{st}/r)^{12} - (\sigma_{st}/r)^6 - (\mu^2/r^3) g(\Theta) \right] \quad (2.64)$$

En esta ϵ_{st} y σ_{st} son los parámetros del potencial de Stockmayer y no deben confundirse con los de Lennard-Jones.

Monchick y Mason desarrollaron la teoría para las propiedades de transporte y tabulan la integral de colisión Ω_D en función de kT/ϵ_{stp} y $(\delta)_{\text{máx}}$ para gases polares donde

$$(\delta)_{\text{máx}} = \frac{1}{2} \gamma_p^2 / \sigma_{stp}^2 \epsilon_{stp} \sqrt{2} t_p^* \quad (2.65)$$

para obtener σ_{stAB} y ϵ_{stp} utilizan las ecuaciones 2.52 y 2.53 y para $(\delta_{AB})_{\text{máx}}$

$$(\delta_{AB})_{\text{máx}} = \frac{1}{2} \gamma_A \gamma_B / \epsilon_{stAB} \sigma_{stAB}^2 = \left\{ (\delta_A)_{\text{máx}} (\delta_B)_{\text{máx}} \right\} / \left(\sigma_{stA} \sigma_{stB} \right)^{1/2} / \sigma_{stAB} \quad (2.66)$$

Por todo ello el procedimiento para el cálculo de D_{AB} para componentes polares sería con la ec. 2.52 y 2.53 determinar σ_{stp} y ϵ_{stp} . proseguir con $(\delta)_{\text{máx}}$ para cada componente ec. 2.65, aplicar la ec. 2.66 y con kT/ϵ_{stp} y $(\delta_{AB})_{\text{máx}}$ de tablas obtener Ω_D que con σ_{stAB} en la ec. 2.51 dan finalmente D_{AB} .

Consideraciones Generales.

Los métodos presentados aquí son los que en general proporcionan los mejores resultados. Así, la ec. de Chapman-Enskog (2.51) es generalmente válida para presiones menores a aproximadamente 25 atm, y en un amplio rango de temperaturas desde 200 a 1000°K en el caso de gases no polares. En ocasiones llega a dar resultados adecuados incluso para gases polares.

En el caso particular del agua se ha observado que se obtienen resultados de aproximadamente 10% por debajo de los experimentales,

por lo que se recomienda emplear el factor correctivo $D_{A-H_2O} = 1.09 D_{A-H_2O}^{ec. 2.49}$, para condiciones de presión y temperatura dentro de los rangos antes mencionados.

Se han realizado estudios comparativos de los diferentes métodos predictivos de D_{AB} para un número variable de sistemas binarios, de lo cual Reid, Sherwood y Prausnitz y Fuller, Schettler y Giddings encontraron que el método de Fuller et al, ecuación (2.59), es tan efectivo o mejor que el de Chapman-Enskog para el caso de moléculas simples y es más fácil de usar. Pero los datos de volúmenes atómicos de difusión son muy limitados.

Cuando se trabaja con presiones medias, la ecuación de Chapman-Enskog sigue siendo válida aún cuando el porcentaje de error aumenta, sin embargo sigue utilizándose para el cálculo de D_{AB} , pero cuando las presiones son altas se presentan efectos de colisión molecular que no están considerados en el desarrollo teórico de Chapman-Enskog.

Para el caso de densidad media, Enskog desarrolló un factor de corrección X definido por:

$$\frac{D_{AB}^D}{(D_{AB}^D)^0} = \frac{1}{X} = \frac{D_{AB}^P}{Z(D_{AB}^P)^0} \quad (2.67)$$

$$X = 1.0 + 1.31 n \sigma^2 + 1.26 (n \sigma^2)^2 + 1.06 (n \sigma^2)^3 + \dots \quad (2.68)$$

en donde:

D_{AB}^D y D_{AB}^P están a T y P.

$(D_{AB}^D)^0$ y $(D_{AB}^P)^0$ están a T y P baja.

Z Factor de compresibilidad.

σ Diámetro de colisión molecular (Parámetro de L-J).

n Densidad en número de moléculas N_0/V

$$n \sigma^2 = \frac{N_0 P^2}{ZRT} = 0.00735 P \sigma^2 / ZT = 0.602 C \sigma^2 \quad (2.69)$$

Esto es válido sólo para autodifusión a presiones medias y su aplicación a difusión binaria ha fracasado.

En el caso de altas presiones, no se cuenta con datos suficientes de D_{AB} , por lo que no se han correlacionado de forma que se tenga un método de estimación válido.

Cuando se tienen altas temperaturas, el uso de la integral de colisión en función de la expresión del potencial de Lennard-Jones y con el uso de los parámetros σ y ϵ a partir de datos de viscosidades a temperaturas bajas y moderadas es aplicable la ecuación de Chapman-Enskog hasta 1000°K, aún y cuando pueda ser utilizada por debajo de los 1800°K. Pero para temperaturas superiores a los 1800°K las fuerzas predominantes son las repulsivas, y la función propuesta es la de los centros puntuales de repulsión.

$$\Psi_{cp}(r) = a_1/r^s \quad (2.70)$$

Los valores de s obtenidos de datos de difusividades a altas temperaturas varían de 6 a 40 ($s=12$ para el caso de Lennard-Jones).

Finalmente se debe señalar que una ecuación de gran uso práctico es la resultante de simplificar el cociente de la ecuación 2.51 para dos condiciones diferentes, esto es :

$$D_{AB,T_2,P_2} = D_{AB,T_1,P_1} \frac{P_1}{P_2} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{5}{2}} \left(\frac{\Omega_D | T_1}{\Omega_D | T_2} \right) \quad (2.71)$$

y que sirve para que a partir de una difusividad conocida a (P_1, T_1) se corrija el valor para una difusividad a (P_2, T_2) siendo válida para mezclas y condiciones adecuadas al modelo de Chapman-Enskog.

Coefficientes de Difusión en mezclas gaseosas multicomponentes.

Para describir la transferencia de masa en una mezcla gaseosa multicomponente se han utilizado ecuaciones teóricas que involucran a los coeficientes de difusión correspondientes a las distintas parejas

de gases que se pueden formar con los gases presentes en la mezcla. Hirschfelder, Curtiss y Bird desarrollaron una correlación general y posteriormente Wilke la simplificó, demostrando que una buena aproximación para D_{1-m} es :

$$D_{1-m} = \frac{1}{y_2'/D_{1-2} + y_3'/D_{1-3} + \dots + y_n'/D_{1-n}} \quad (2.72)$$

donde:

D_{1-m} : Difusividad del componente 1 en la mezcla gaseosa m de n componentes.

y_i' : Fracción mol del componente i libre de componente 1; $1 \leq i \leq n$

De algunos otros estudios se han propuesto también otras aproximaciones para D_{1-m} , en un sistema ternario así las expresiones siguientes:

Holmer, Olander y Wilke

$$D_{1-m}\mu_m = x_2 D_{12}\mu_2 + x_3 D_{13}\mu_3 \quad (2.73)$$

Lightfoot, Cussler y Retting

$$\frac{1}{D_{1-m}} = \left(\frac{x_2}{D_{12}'} + \frac{x_3}{D_{13}'} \right) \left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial \ln a_1} \right) \quad (2.74)$$

y otras más simples como :

$$D_{1-m} = x_2 D_{12} + x_3 D_{13} \quad (2.75)$$

$$\log(D_{1-m}) = x_2 \log(D_{1-2}) + x_3 \log(D_{1-3}) \quad (2.76)$$

Himmelblau propone sobre las anteriores :

$$D_{1-m}(\mu_m)^{\frac{1}{2}} = x_2 D_{12}(\mu_2)^{\frac{1}{2}} + x_3 D_{13}(\mu_3)^{\frac{1}{2}} \quad (2.77)$$

Es importante mencionar que el alto grado de complejidad inmerso en

el estudio de coeficientes de difusión multicomponente provoca que se desarrollen expresiones basadas en sistemas ternarios y posteriormente por extrapolación analítica se establezcan las ecuaciones para mezclas de n componentes. Por ello es que todas estas expresiones son sólo intentos por encontrar un mejor ajuste, pero ninguna de ellas proporciona buenos resultados cuando el sistema es altamente no ideal.

2.4 COEFICIENTES DE DIFUSION EN LIQUIDOS.

El coeficiente de difusión de líquidos es más difícil de estudiar que en gases ó en sólidos. Las diferencias en la velocidad de difusión entre los distintos estados de la materia son significativos, lo cual puede observarse en los valores característicos de la difusividad que para sólidos es de $10^{-14} \text{ m}^2/\text{seg}$, para líquidos $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ y $10^{-4} \text{ m}^2/\text{seg}$ para gases. Algunos factores importantes que son difíciles de tomar en cuenta de manera cuantitativa son las fuerzas intermoleculares, la forma y el tamaño de las moléculas.

Las diferentes aproximaciones para la difusión molecular en mezclas líquidas han proporcionado una mayor perspectiva de los procesos de difusión, sin embargo, no han tenido éxito para predecir exactamente las difusividades en líquidos. Hasta la fecha no se han desarrollado ecuaciones predictivas para la difusión molecular binaria en forma general.

Para gases diluidos y para sólidos, la difusión es más accesible en su tratamiento matemático, pero han encontrado serias dificultades en el caso de líquidos debido a las moléculas que están colocadas muy cercanamente en movimiento caótico. Las complicaciones en la estructura de los líquidos se deben parcialmente al denso empaquetamiento de las

moléculas. Esto provoca que estas se encuentren dentro del rango de interacción de las fuerzas moleculares. Sin embargo, el efecto de las mismas no puede representarse fácilmente en forma matemática, a causa de que las moléculas no se encuentran confinadas como en el caso de los sólidos.

La mayoría de las teorías de difusión propuestas son hidrodinámicas, cinéticas, mecánico-estadísticas, fundamentadas en la termodinámica o combinaciones de éstas. Aún cuando pueden crearse teorías bajo conceptos diferentes como Bearman (1961) y McLaughlin (1969), es posible mostrar que bajo condiciones restrictivas, éstas también muestran similitudes. Pasando por alto pequeñas diferencias, existen básicamente cuatro diferentes aproximaciones utilizadas hoy en día: La relación de Stokes-Einstein; Las aproximaciones de Darken y Hartley-Cranck; la aproximación de Eyring y las diferentes aproximaciones de los coeficientes de fricción. En ésta última categoría están: la teoría termo-hidrodinámica de Lamm, la teoría mecánico-estadística de Bearman y Kirkwood, y los desarrollos basados en la termodinámica irreversible. Parece ser que el resto de las aproximaciones de la difusión en líquidos representan casos especiales de la aproximación general del coeficiente de fricción. Hasta ahora, las aproximaciones teóricas han sido un buen punto de partida para algunas formulaciones empíricas o semiempíricas.

En las siguientes secciones se resumirán las principales aproximaciones teóricas mencionadas:

Ecuación de Stokes-Einstein.

La ecuación básica de Stokes-Einstein fué desarrollada en 1905 por Einstein, usando un modelo de movimiento con trayectoria aleatoria.

De acuerdo con este movimiento el coeficiente de difusión está dado por :

$$D_{AB} = kTq = kT \frac{V}{F} \quad (2.78)$$

donde q es la movilidad de la partícula que se define como la relación entre la velocidad promedio de la partícula en movimiento de difusión y la fuerza friccional unitaria que actúa sobre la partícula; k es la constante de Boltzman y T es la temperatura. En otras teorías como Lamm, 1952, Bearmann, 1961, Laity, 1959, se utiliza el inverso de la movilidad q , como coeficiente de fricción. A pesar del esfuerzo desplegado para correlacionar la movilidad a los coeficientes de fricción con propiedades moleculares, no se ha logrado avance alguno. Cuando se calcula la forma de las movilidades de la ecuación de Stokes para los dos casos límite del coeficiente de deslizamiento β_F , se obtienen:

$$D_{AB} = \frac{kT}{6\pi r_A \mu_B} \quad \beta_F = \infty \quad (2.79)$$

$$D_{AB} = \frac{kT}{4\pi r_A \mu_B} \quad \beta_F = 0 \quad (2.80)$$

donde r_A es el radio de la partícula difundiendo y μ_B es la viscosidad del solvente.

El caso cuando $\beta_F = \infty$ es conocido generalmente como la ecuación de Stokes-Einstein; el caso cuando $\beta_F = 0$ se ha aplicado para la descripción de la difusión binaria, difusión del trazador, autodifusión y la correlación de los datos con distintos grados de éxito.

La ecuación de Stokes-Einstein es aplicable para describir la difusión con moléculas esféricas o casi esféricas de disolventes con moléculas de tamaño considerablemente menor. Los datos para las difusividades

de partículas coloidales en una gran variedad de disolventes concuerdan adecuadamente con esta ecuación. También se ha vuelto muy común evaluar el tamaño de las partículas que se difunden mediante la ecuación de Stokes-Einstein. Longworth, 1965 ha discutido detalladamente el rango de validez de la ecuación para el caso de la difusión binaria, en tanto que distintos investigadores (Agiahev y Emel'yanov, 1964) han demostrado que no se describe correctamente la intradifusión con la ecuación de Stokes-Einstein.

La ecuación de Stokes calcula la fuerza friccional que actúa sobre una partícula grande y no atractiva cuando se mueve en un continuo, pero las fuerzas friccionales actuando sobre una partícula de dimensiones moleculares no pueden predecirse exactamente a partir de esta expresión. En general, los valores predichos por la ecuación de Stokes-Einstein para la difusividad son más bajos que los reales. La ecuación 2.80 predice los valores un poco más grandes que están más cercanos a los reales. Tyrell, 1961, hizo notar que en algunas ocasiones ambas ecuaciones tienen grandes desviaciones, por lo que puede considerarse que ambas fallan al intentar tomar en cuenta adecuadamente las fuerzas friccionales actuando sobre solutos de dimensiones moleculares. Algunos investigadores han intentado modificar esta ecuación, para poder abarcar otras formas que no sean solo la esférica (Tyrell, 1961).

Ecuación de Darken.

A partir del concepto de que la difusión de cada componente en una mezcla binaria se relaciona con su movilidad, Darken en 1948 derivó para soluciones metálicas sólidas una relación entre los coeficientes de difusión binaria e intradifusión. Esta relación ha sido ampliamente

usada para sistemas líquidos. De acuerdo a la teoría de Darken, el transporte de cada componente a través de un plano fijo es diferente dependiendo de la movilidad de las especies, originando flujo volumétrico del medio. Para poder separar el flux difusional del flujo neto, Darken derivó una expresión para la velocidad V_m del medio con la suposición de concentración molar C constante.

$$V_m = \frac{1}{C} (D_A \nabla C_A + D_B \nabla C_B) \quad (2.81)$$

donde D_A y D_B se conocen como los coeficientes de difusión "intrínsecos" para los componentes A y B, respectivamente y C es la suma de C_A y C_B . Darken obtuvo la siguiente relación entre el coeficiente de difusión binaria y el intrínseco:

$$D_{AB} = x_B D_A + x_A D_B \quad (2.82)$$

De acuerdo con Darken los coeficientes de difusión intrínsecos pueden igualarse al coeficiente de intradifusión D_i^* multiplicado por el factor termodinámico:

$$\beta = d \ln (a_i) / d \ln (x_i)$$

obteniéndose:

$$D_{AB} = (x_B D_A^* + x_A D_B^*) \beta \quad (2.83)$$

Aún cuando existen muchos cuestionamientos a la aplicabilidad de la ecuación de Darken, ésta ha sido utilizada frecuentemente. Además la aproximación a los valores experimentales obtenidos de los coeficientes de intradifusión funciona muy bien con sistemas ideales o cercanos a la idealidad. Para sistemas que se aparten mucho de la idealidad termodinámica, la ecuación de Darken falla en algunas ocasiones hasta en un factor de 8. Carman (1967) modificó la ecuación de Darken para que

ajustara a sistemas no ideales en los que se saben que existe asociación o formación de complejos, sin embargo, no aplica para sistemas no ideales donde no se presentan tales efectos.

Ecuación de Hartley y Crank.

El tratamiento que hacen Hartley y Crank, 1949 a la difusión de líquidos es similar al tratamiento de Darken excepto por el primer postulado, ya que ahora la velocidad del medio en un sistema de volumen constante en coordenada fijas es :

$$\frac{V}{m} = D_A \bar{V}_A \nabla C_A + D_B \bar{V}_B \nabla C_B \quad (2.84)$$

Esta ecuación se vuelve la ecuación 2.81 cuando $\bar{V}_A = \bar{V}_B = \bar{V}$. La existencia de $\frac{V}{m}$ no se ha demostrado en líquidos aun cuando Irani y Adamson, 1958 y Freise, 1958 lo intentaron. Esto hace que $\frac{V}{m}$ se observe como una cantidad ficticia.

Utilizando argumentos similares a los del tratamiento de la ecuación de Darken, obtenemos :

$$D_{AB} = (\phi_B D_A^* + \phi_A D_B^*) \quad (2.85)$$

donde ϕ es la fracción de volumen. Para esto se hizo la suposición del volumen molar parcial constante. Sin embargo, Ghai, en 1973, hizo el desarrollo de esta misma ecuación sin hacer esa suposición. La ecuación de Hartley y Crank es superior en precisión a la ecuación de Darken como puede verse en el artículo de Mills, 1963, y en Van Ceet y Adamson, 1964.

Carman y Stein, 1956, obtuvieron otra forma de la ec. de Hartley-Crank mediante la siguiente suposición :

$$D_i = \frac{k T}{\sigma_i N} \frac{d n(ai)}{d n(xi)} \quad i = A, B \quad (2.86)$$

donde σ es el normalmente denominado factor de fricción. Hay que hacer notar que :

$$\frac{d \ln a_A}{d \ln C_A} = \frac{V d \ln a_A}{V_B d \ln x_A} = \frac{V}{V_B} \beta \quad (2.87)$$

con lo cual se obtiene :

$$D_{AB} = \frac{k T}{\mu} \left(\frac{x_A}{\sigma_B} + \frac{x_B}{\sigma_A} \right) \beta \quad (2.88)$$

Carman y Stein, 1956, mostraron que esta ecuación se convertía en la ecuación de Darken dado que :

$$D_i^* = \frac{k T}{\mu_i \sigma_i} \quad (2.89)$$

donde σ_i es independiente de la composición.

Si D_{AB}° y D_{AB}^{∞} son los coeficientes de difusión binaria límites para $x_A \rightarrow 0$ y $x_A \rightarrow 1$, respectivamente, entonces de acuerdo a las teorías conocidas de difusión (con la suposición de que la diferencia de masas por el etiquetado es despreciable).

$$D_{AB}^{\circ} = D_A^{* \circ} \quad (2.90)$$

y

$$D_{AB}^{\infty} = D_B^{* \infty} \quad (2.91)$$

donde $D_A^{* \circ}$ y $D_B^{* \infty}$ son los coeficientes de difusión límites del trazador para $x_A \rightarrow 0$ y $x_B \rightarrow 0$ respectivamente. La igualdad de los valores límite ha sido probada experimentalmente con la ayuda de datos exactos (Harris et. al., Ayagi y Albrigh, 1972).

Carman y Stein, 1956, encontraron de la ecuación 2.89 que :

$$D_A^{* \mu} = D_{AB}^{\circ} \mu_B = D_{AA}^{\circ} \mu_A \quad (2.92)$$

y

$$D_B^{* \mu} = D_{AB}^{\infty} \mu_A = D_{BB}^{\infty} \mu_B \quad (2.93)$$

donde D_{AA}° y D_{BB}^{∞} son los coeficientes de autodifusión de A y B puros,

respectivamente. Posteriormente, establecieron con estas ecuaciones y la ecuación de Darken, una relación para D_{AB} en términos de valores límites.

$$D_{AB} = u (x_B u_B D_{AB}^0 + x_A u_A D_{AB}^{\infty}) \beta \quad (2.94)$$

Debe tenerse en cuenta que unidas a las suposición de valores de Q_i constantes, todas las restricciones que aplican a la ecuación de Darken, aplican también para esta última ecuación.

Los valores de los factores de fricción σ_A y σ_B que aparecen en la ecuación 2.88 fueron calculados casi siempre a partir de datos de componentes infinitamente diluidos, y se hizo la suposición de que no era significativa la influencia de la concentración sobre estos factores. Anderson y Babb 1961 y 1962, calcularon las difusividades binarias usando esta ecuación para sistemas no ideales; sin embargo, los valores experimentales diferían significativamente de los calculados, de allí que dichos investigadores modificaran la ecuación teniendo éxito en racionalizar las desviaciones.

La ecuación de Martley-Cranck también ha sido probada graficando el grupo $D_{AB} u / \beta$ contra la composición molar. Si σ_A y σ_B permanecen constantes con la composición, entonces de acuerdo a la ecuación 2.81 el grupo $D_{AB} u / \beta$ debe ser una función lineal de la fracción mol en el caso de la difusión isotérmica. Bearman, 1961, demostró que la teoría de Bearman-Kirkwood y la de Eyring también daban la misma función lineal para soluciones regulares. Dado que el factor termodinámico β es la unidad para soluciones ideales, el grupo $D_{AB} u$ ha sido graficado contra la composición molar para varios sistemas ideales o cercanos a la idealidad (Caldwell y Babb, 1956; Hammond y Stokes, 1956). En Anderson et. al., 1958 pueden observarse las desviaciones de la línea recta para sistemas no ideales. La introducción del factor termodinámico, corrige demasiado generalmente los datos de difusión, sin importar la naturale-

za del sistema. La desviación del comportamiento lineal fué atribuido a la formación de agregados moleculares, los cuales es costumbre creer que son agregados cinéticos. En algunas soluciones ha sido establecida firmemente la existencia de tales agregados cinéticos, por medio del estudio de una gran variedad de propiedades de equilibrio; sin embargo se conoce muy poco de las propiedades cinéticas de tales complejos.

Con el estudio experimental de Dullien y Shroff, 1972, han surgido dudas acerca de la validez general de suponer a los agregados moleculares como unidades cinéticas de difusión en soluciones asociativas. Dullien, 1963, estableció que los monómeros que forman un complejo son vecinos cinéticamente independientes en la mayoría de los casos.

En algunos de los sistemas binarios con desviaciones de la idealidad no existe evidencia de la formación de agregados moleculares por lo que en estos sistemas, la no idealidad se debe a las diferencias en forma y tamaño de las moléculas. En los experimentos de Bidlack y Anderson, 1964 y Marsh, 1968; la ecuación de Hartley y Crank produjo resultados negativos para sistemas con diferencia en forma y tamaño de moléculas, debido quizá a la dependencia de los factores de fricción con la composición. Rodwin et al, 1965 y Kulkarni, et al, 1965 supusieron lineal esta dependencia e introdujeron dentro de la ecuación de Hartley-Crank cuatro parámetros ajustables, con lo cual obtuvieron una buena concordancia entre sus valores experimentales y los calculados.

Las ecuaciones 2.92 y 2.93 pueden obtenerse también a partir de 2.78 si el coeficiente de fricción (el recíproco de la movilidad) que aparece en esta última ecuación se supone relacionado linealmente con la viscosidad de la solución. El mismo resultado se obtuvo para

soluciones regulares en la teoría de Bearman-Kirkwood (Bearman, 1960).

Mediante 2.92, la ecuación 2.89 puede escribirse como :

$$\frac{D_{AB}^0 \mu_B}{K T} = \frac{i}{\sigma_i} \quad (2.95)$$

De acuerdo con esto, el grupo $D_{AB} \mu_B / T$ sería independiente de T para un sistema dado si el factor de fricción σ_i permaneciera inalterable. No hay ninguna razón aparente para que esto permanezca constante, pero la escasez de datos confiables de difusión binaria han impedido realizar un análisis exhaustivo de esta última ecuación.

El grupo $D_{AB}^0 \mu_B / T$ ha tratado de ser correlacionado con propiedades de los solutos en el mismo disolvente por Wilke y Chang, 1955 ; Hayduck y Chang, 1971; e Innes y Albright, 1957. Wilke y Chang, 1955, trataron de encontrar una correlación con el volumen molar del soluto. Hayduck y Chang, 1971, encontraron que el grupo $D_{AB} (\mu_B)^A$ era casi constante bajo condiciones isotérmicas para una mezcla de componentes normales (esto es, aquellos en los que no se presenta la formación de agregados moleculares). Encontraron una relación de la forma :

$$D_{AB} (\mu_B)^A = B \quad (2.96)$$

donde los valores de los parámetros A y B , dependen únicamente de las propiedades del soluto.

También se han hecho intentos para correlacionar el grupo $D_{AB} \mu_B$ con propiedades del disolvente, como en Hammond y Stokes, 1955; o con propiedades tanto del soluto como del disolvente, Lysis y Ratcliff 1968. Todos estos intentos fallan en cuanto se presenta la asociación o la formación de complejos.

El producto $D_{AB} \mu_B$ también se ha graficado frecuentemente contra

la composición a temperatura constante para gran variedad de mezclas que se clasifican en: (1) sistemas ideales; (2) sistemas no ideales; (3) sistemas asociativos y con formación de complejos. Este producto de acuerdo con la ecuación (2.89) debe ser independiente de la composición solo si "i" es insensible a los cambios en la composición, y ésto es válido para una clase áltamente restringida de soluciones en las cuales las funciones de distribución radial no cambian con la composición. Para éste tipo de sistemas D_{1i}^* no varía con la composición como lo muestran Kamal y McLaughlin, 1962; y Nishi et al, 1971, han mostrado variaciones en sistemas casi ideales.

Carman y Miller, 1959; y Miller y Carman, 1959; mostraron que existía constancia en el producto $D_{1i}^* \mu$, pero los sistemas no ideales que estudiaron tenían asociados grandes errores, por lo cual sus resultados carecen de confiabilidad. Es muy importante que los datos para los coeficientes de intradifusión y viscosidad sean áltamente exactos para estos cálculos. Agishev y Emel'yanov, 1969, encontraron que D_{1i}^* varía con la composición. La razón de este comportamiento puede atribuirse a la invalidez de la suposición de que el factor de fricción σ_i sea constante.

Teoría de Eyring.

Eyring et al., 1941, aplicaron la teoría de la velocidad de reacción absoluta al problema de describir la difusión y la viscosidad en líquidos (Glasstone et al., 1941; Kincaid et al., 1941). Este trabajo ha sido revisado en diversas ocasiones, Johnson y Babb, 1956, Tyrrell, 1961, y McLaughlin, 1960. En estas revisiones se han propuesto modificaciones a la teoría desarrollada.

De acuerdo a la teoría de la velocidad de reacción absoluta, la difusión se considera como un proceso de velocidad activada, llevándose a cabo por el salto de moléculas de un lugar a otro. Esta teoría supone que tanto la difusión como el flujo, involucran solamente una molécula al mismo tiempo. Aunque esto puede ser verdad para sólidos, existen demostraciones hechas por Tyrrell, 1970, y Fedher, 1971, de que para líquidos intervienen un gran número de moléculas en el flujo y la difusión.

Como desde un principio sugirieron Eyring et al, sus ecuaciones sólo funcionan para soluciones diluidas o ideales. Se ha notado sin embargo, que más bien aplican a soluciones cuya concentración es uniforme (Ree et al., 1958; Boorman, 1961 Hirschfelder et al 1964); ya que es únicamente en este caso cuando una molécula que se difunde en un medio ambiente uniforme puede moverse a través de un plano dado en cualquier dirección con la misma probabilidad.

En la teoría de la viscosidad original de Eyring, el efecto de la velocidad de las moléculas circundantes en la misma capa fué despreciado según Li y Chang, 1955, obteniendo la siguiente ecuación:

$$D_{AB}^{id} = \frac{a-b}{2a} \frac{kT}{\mu} (N_o/V)^{\frac{1}{3}} \quad (2.97)$$

donde a es el número de vecinos más cercanos en todas direcciones y b es el número de vecinos más cercanos en una capa. Para empaque cúbico simple, $a=6$ y $b=4$, por lo que:

$$D_{AB}^{id} = \frac{kT}{6\mu} (N_o/V)^{\frac{1}{3}} \quad (2.98)$$

Esta ecuación tiene la misma forma y factor numérico que la ecuación de Stokes-Einstein. Para una solución ideal, Eyring et al., postularon que:

$$D_{AB} = D_{AB}^{id} \frac{d \ln a_A}{d \ln x_A} \quad (2.99)$$

Kincaid et al., 1941 demostraron que si la energía de activación se relaciona con la energía de vaporización ΔH_{vap} , la ecuación sirve

para transformar la de Eyring en :

$$D_{AB} = (V/No)^{\frac{2}{3}} V_f^{-\frac{1}{3}} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \exp(-\Delta H_{vap}/nRT) \quad (2.100)$$

donde V_f es el volúmen libre, m es la masa de la molécula y n es un parámetro ajustable. Otra forma de esta ecuación que se ha utilizado para autodifusión es :

$$D_{ii} = \frac{\lambda^2}{V_f^{\frac{1}{3}}} (kT/2\pi m)^{\frac{1}{2}} \exp(-e/kT) \quad (2.101)$$

donde e es la energía de activación del proceso de difusión. Esto lo demostró McLaughlin, 1959. La energía de activación fué calculada a partir de la teoría de Devonshire de líquidos (Lennard-Jones y Devonshire, 1937). Se cree que la teoría de activación se forma de dos contribuciones : la primera es una función de la cantidad de celdas sin ocupar, y la segunda representa la barrera de potencial para la difusión y se expresa como una fracción w de la energía reticular. Si z es la profundidad del sumidero de potencial de Lennard-Jones, McLaughlin, 1959 (también Colling y Mills, 1970), obtuvo la siguiente ecuación:

$$\frac{e}{kT} = \frac{E}{kT} (No^2/V) + \frac{w}{kT} (14.454(No^2/V)^2 - \dots - 6.066(No^2/V)) \quad (2.102)$$

Hay dos aproximaciones para determinar w , una de las cuales es escoger arbitrariamente $1/3$; en tanto que la segunda es expresarla como una función de la temperatura reducida :

$$w = 0.28 T/T_c + 0.169 \quad (2.103)$$

donde T_c es la temperatura crítica.

McLaughlin demostró que la ecuación (2.101) predice la autodifusión del benceno y el tetracloruro de carbono, así como la del argón con una aproximación del 10% con $w=1/3$ y aún menor utilizando (2.103). La ecuación (2.93) predice los valores con el doble de error para los mismos sistemas.

Una suposición importante en la teoría de Eyring es que las energías de activación

para la difusión y el flujo viscoso son iguales. Olander, 1963, y Gainer y Metzner, 1965, han sugerido métodos aproximados para calcular la diferencia entre estas energías libres.

Aún para sistemas ideales o casi ideales se encontró incorrecta la suposición anterior (Van Geet y Adamson, 1964; Shieh y Lyons, 1929).

Aproximación de Lamm-Dullien.

Lamm, 1943, 1952 y 1954, empleó una aproximación diferente, que no supone movibilidades intrínsecas independientes. De acuerdo con él, la difusión está gobernada por la difusión mutua entre los componentes. Supuso que el gradiente de potencial químico es proporcional a la velocidad relativa de las especies que se difunden, siendo el coeficiente de fricción el factor proporcional necesario. Para describir la difusión mutua y la intradifusión Lamm consideró un sistema de tres componentes, estos eran A, B y los trazadores A* ó B* obteniendo como resultado las siguientes ecuaciones:

$$\frac{D_{AB}}{\beta} = \frac{6RT}{\phi_{AB}} = \frac{RTx_A}{\phi_{B(A)}} = \frac{RTx_B}{\phi_{A(B)}} \quad (2.104)$$

$$D_A^* = \frac{RT}{\phi_{A^{\circ}A^*} + \phi_{A(B)}} \quad (2.105)$$

$$D_B^* = \frac{RT}{\phi_{B^{\circ}B^*} + \phi_{B(A)}} \quad (2.106)$$

En las ecuaciones anteriores A^o y B^o representan especies no marcadas y A* y B* especies marcadas, mientras que:

$$\phi_{ij} = \phi_{i(j)} + \phi_{j(i)} \quad (2.107)$$

i ó j pueden ser A^o, A*, B^o, B*, A = A^o+A* ó B = B^o+B*. Lamm supuso que el coeficiente de fricción entre especies moleculares del mismo tipo está afectado por la cantidad presente del otro componente en la mezcla y obtuvo la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{D_{A^*}} \approx V^{-1} (x_A \frac{V^0}{D_{A^*A}} + x_B \frac{V}{D_{AB}}) \quad (2.108)$$

donde D_{A^*A} y V_A^0 , son el coeficiente de autodifusión y el volúmen molar del componente A puro, respectivamente. A causa de la suposición realizada en la derivación de esta ecuación, no es muy seguro que ajuste bien los datos. Con una suposición similar, la teoría de Bearman-Kirkwood se simplifica a la ecuación (2.108).

Como puede observarse de (2.104) y (2.106), mientras que en la difusión del trazador está envuelta la fricción entre moléculas semejantes y disímiles, en la difusión mutua solo se toma en cuenta la fricción entre las moléculas similares. Lo mismo sucede en la teoría mecánico-estadística y en la que se hace uso de la termodinámica irreversible. En cambio, para flujo viscoso, los tres coeficientes de fricción deben tomarse en cuenta.

Suponiendo que los coeficientes de fricción en el flujo difusivo y viscoso son iguales, Dullien, 1963, propuso una sencilla relación entre los coeficientes de difusión y la viscosidad. Primero evaluó el coeficiente de fricción molar promedio η^* en términos de las fracciones molares que aparecen en las ecuaciones de Lamm (2.104) a (2.106) :

$$\eta^* = x_A (\phi_{A^*B}) + 1/2 (\phi_{A^*A^*}) + 1/2 x_B \phi_{B^*B^*} \quad (2.109)$$

Haciendo notar que η^* y μ son dos formas de promediar los mismos coeficientes de fricción, se llega a la siguiente relación :

$$\eta^* = \mu = \frac{V}{\delta^2} \quad (2.110)$$

donde δ es la distancia media de la transferencia de momentum entre las moléculas que chocan medida en la dirección normal al plano de transporte.

Combinando (2.105), (2.106), (2.109) y (2.110) se obtiene :

$$\delta^2 = \frac{(2V_M/RT)}{\left[\frac{x_A}{D_A^*} + \frac{x_B}{D_B^*} \right]} \quad (2.111)$$

Como no se supuso ningún modelo molecular para esta ecuación, se puede aplicar tanto a gases como a líquidos, como lo establecieron Dullien, 1963 y 1972; y Ertl y Dullien, 1973.

Snell y Spangler, 1967, encontraron que se necesitan establecer nuevos parámetros moleculares similares a la δ de Dullien, para encontrar una conexión explícita entre los coeficientes de interdifusión y de viscosidad. Albright, 1969, extendió a sistemas multicomponentes el tratamiento que realizó Dullien para sistemas binarios.

Resultados de la Teoría Mecánico Estadística.

Las teorías mecánico estadísticas contemplan la difusión como si se llevara a cabo en pequeños pasos siguiendo una trayectoria aleatoria y han tenido éxito aplicadas al estado gaseoso como lo demuestran Chapman y Cowling, 1970; y Hirschfelder et al., 1964. Kirkwood, 1946, formuló una teoría para medir la difusión en medios densos que fué ampliada posteriormente por Irving y Kirkwood, 1950; Bearman y Kirkwood, 1958 y Rice y Kirkwood, 1959.

Bearman, 1960, obtuvo posteriormente ecuaciones para comparar con datos numéricos la teoría anterior. Para ello se basó en argumentos mecánico-estadísticos y demostró que la fuerza friccional F_i actuando sobre las especies i , en una mezcla de n componentes está dada por:

$$F_i = - \sum_{j=1}^n C_j \xi_{ij} (x_i - x_j) \quad (2.112)$$

donde ξ_{ij} es el coeficiente de fricción entre los componentes i y j .

Con la teoría desarrollada por Bearman y Kirkwood no es posible llevar a cabo la evaluación de tales coeficientes. Los coeficientes de fricción están relacionados con la función de correlación del par a partir de su valor de equilibrio. La única diferencia entre esta última ecuación y las derivaciones de Lamm, es que éste trató el producto de $C_j \xi_{ij}$ como el coeficiente de fricción. Como se discutirá posteriormente $C_j \xi_{ij}$ tiene un significado físico más directo que ξ_{ij} . Bearman obtuvo las siguientes expresiones para la difusividad binaria :

$$D_{AB} = \frac{\bar{V}_B kT}{\epsilon_{AB}} \frac{d \ln a_A}{d \ln C_A} = \frac{\bar{V}_A kT}{\epsilon_{AB}} \frac{d \ln a_B}{d \ln C_B} = \frac{v kT}{\epsilon_{AB}} v \beta \quad (2.113)$$

Esto es equivalente a (2.104). Obsevándose que $\phi_{A(B)}$ es igual a $N_0 C \epsilon_{AB}$, donde N_0 es el número de Avogadro.

La expresiones correspondientes para los coeficientes de intradifusión son :

$$D_A^* = \frac{kT}{C_A \epsilon_{A^* A^*} + C_B D_{AB}} \quad (2.114)$$

$$D_B^* = \frac{kT}{C_B \epsilon_{B^* B^*} + C_A D_{AB}} \quad (2.115)$$

Estas ecuaciones son equivalentes a (2.105) y (2.106).

Para una clase especial de soluciones en las cuales : (1) no hay cambio de volúmen en el mezclado; y (2) las funciones de distribución radial son independientes de la fracción mol, Bearman, 1960, demostró que :

$$\frac{D_A^*}{D_B^*} = \frac{V_B^0}{V_A^0} \quad (2.116)$$

Esta relación es constante, lo cual implica una relación media geométrica entre los coeficientes de fricción, que es :

$$\xi_{AB} = \sqrt{\xi_A^{\circ} \xi_B^{\circ}} \quad (2.117)$$

y

$$D_{AB} = D_i^* (d \ln a_i / d \ln C_i) \quad i = A, B \quad (2.118)$$

$$D_{AB} = D_i^* (V/\bar{V}) \beta \quad i = A, B \quad (2.119)$$

Bearman definió este tipo de soluciones como regulares, la cual es una definición diferente a la introducida por Hildebrand, 1970.

Las funciones de distribución radial serán rigurosamente independientes de la concentración solo si las dos especies son idénticas; la suposición de Bearman puede todavía ser válida si las moléculas son similares en tamaño, forma y potencial intermolecular. Bearman y Bearman, 1970, probaron en un amplio rango de densidades las ecuaciones anteriores. Van Geet y Adamson, 1964, y McCall y Douglas, 1967, mostraron que (2.116) no se ajusta a los datos experimentales; sin embargo, la relación D_A^*/D_B^* se ha encontrado que es constante para unos cuantos sistemas, a pesar de lo cual la relación no es idéntica a V_B°/V_A° (Mills, 1963).

Bearman, 1961, demostró que (2.116) y (2.119) podían combinarse y producir la ecuación de Darken. McCall y Douglass, 1967, calcularon para algunos sistemas no ideales el factor termodinámico β , tanto mediante la ecuación de Darken como a partir de los coeficientes de actividad, sin embargo, sus resultados muestran una total discrepancia.

La teoría de Bearman-Kirkwood, como realmente debería conocerse la teoría de Bearman, proporciona también una expresión para la viscosidad, la cual demostraron Bearman y Jones, 1960, encontrando que el producto $D_1^* \mu$ para soluciones regulares sería independiente de la composición. Esto coincide con (2.89), usada por Carman y Stein (1956).

Las ecuaciones (2.113), (2.114) y (2.115) pueden combinarse para dar la expresión utilizada por Loflin y McLaughlin, 1969 :

$$D_{AB} = \frac{(x_B D_A^* + x_A D_B^*)}{\frac{x_A \epsilon_{AB}}{x_A \epsilon_{AB} + x_B \epsilon_{B^* B^*}} + \frac{x_B \epsilon_{AB}}{x_A \epsilon_{AB} + x_B \epsilon_{A^* A^*}}} \quad (2.120)$$

Esta ecuación se convierte en la ecuación de Darken si la relación media geométrica entre el coeficiente de fricción mostrada por (2.117) es válida.

Bearman, 1961, demostró que (2.99) es esencialmente equivalente a (2.118) y (2.119). Si la conjetura de Mills, 1963, y Bearman, 1961, de que los coeficientes de difusión intrínseca D_A y D_B son idénticos al coeficiente de difusión binaria, es cierta, entonces (2.86) es igual a (2.118).

Loflin y McLaughlin, 1969 hicieron el intento de calcular teóricamente la relación de los coeficientes de fricción empleando una extensión de Rice y Alnatt, 1961 a la teoría de Rice y Kirkwood, 1959. La expresión resultante se obtuvo en términos de los parámetros ϵ y σ de Lennard-Jones y de los coeficientes de intradifusión. Suponiendo las reglas usuales de combinación para los parámetros de Lennard-Jones en una mezcla binaria, se obtuvo la siguiente expresión :

$$\epsilon_{A^* A^*} \epsilon_{B^* B^*} = 4 \epsilon_{AB}^2 \frac{\sigma_{A^* A^*} \sigma_{B^* B^*}}{(\sigma_{A^* A^*} + \sigma_{B^* B^*})^2} \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \frac{D_A^* D_B^*}{(D_A^* + D_B^*)^2} \quad (2.121)$$

Los sistemas que contienen especies con la misma masa y el mismo diámetro, tienen que suponerse con valores iguales de D_A^* y D_B^* . Para tales sistemas, la relación media geométrica entre los coeficientes de fricción viene dada nuevamente por (2.121). Cualquier extensión cuantitativa ulterior de la utilidad de (2.121) es posible solo si los

coeficientes de fricción pueden predecirse teóricamente o mediante mediciones experimentales independientes.

Si se supone que los coeficientes de fricción son independientes de la composición, se puede obtener de (2.114) la siguiente relación para el coeficiente de autodifusión de A :

$$D_{AA}^0 = \frac{V_A^0 k T}{\xi_{A^*A^0}} \quad (2.122)$$

Esta ecuación puede combinarse con (2.103) y (2.104) para dar una aproximación de la ecuación de Lamm (Loflin y McLaughlin, 1969).

Uso de la Termodinámica Irreversible.

La termodinámica irreversible ha ayudado en el estudio del fenómeno de acoplamiento, tal como la difusión térmica que aquí no se presenta. La ley de Fick, como ya fué mencionado, es inadecuada para el tratamiento de la difusión multicomponente. Por lo anterior, hasta la fecha se han sugerido una gran cantidad de ecuaciones de flujo generalizadas para la descripción de este proceso, como la de Osanger, 1945; Baldwin et al., 1955 y Lamm, 1957. Sólo se mencionarán las ecuaciones para la difusión ternaria, las cuales pueden utilizarse en mezclas binarias suponiendo que dos de los componentes son químicamente idénticos. Una de las principales preocupaciones en el estudio de la difusión ternaria isotérmica ha sido probar las relaciones de Osanger, como lo muestran Dunlop y Gosting, 1955; Dunlop, 1964; el flujo en términos del factor de fricción para mezclas binarias ha resultado de gran ayuda para tal estudio.

Para un sistema ternario hay dos ecuaciones de flujo independientes :

$$J_1 = -D_{11}\nabla C_1 - D_{12}\nabla C_2 \quad (2.123)$$

$$J_2 = -D_{21}\nabla C_1 - D_{22}\nabla C_2 \quad (2.124)$$

donde J_i y D_{ij} representan los fluxes y los coeficientes de difusión con respecto a un volúmen fijo de referencia, tal que :

$$\sum_{i=0}^n J_i \nabla_i = 0 \quad (2.125)$$

en general $D_{ij} \neq D_{ji}$. Sin embargo, existe una relación entre los coeficientes como lo establecieron Dunlop y Gosting, 1955, debido al principio de irreversibilidad microscópica.

Albright y Mills, 1965, encontraron que para la intradifusión del componente 1 en una mezcla de tres componentes donde 1 y 2 son químicamente idénticos y la suma de las concentraciones es constante que :

$$\nabla C_1 = -\nabla C_2 \quad (2.126)$$

con esto , (2.123) se reduce a :

$$J_1 = -(D_{11} - D_{12})\nabla C_1 \quad (2.127)$$

$$J_1 = -D_1^* \nabla C_1 \quad (2.128)$$

donde D_1^* es el coeficiente de intradifusión del componente 1 :

$$D_1^* = D_{11} - D_{12} = D_{22} - D_{21} \quad (2.129)$$

En un sistema donde los componentes químicamente idénticos, 1 y 2 se interdifunden en el componente 0 bajo condiciones tales que

$$(C_i/C_s) = \text{constante} \quad (i=1,2) \quad (2.130)$$

donde $C_s = C_1 + C_2$. Albright y Mills mostraron que :

$$D_{21} = \frac{C_2}{C_s} (D_{01} - D_1^*) \quad (2.131)$$

$$D_{22} = \frac{C_2}{C_B} (D_{01} - D_1^*) + D_2^* \quad (2.132)$$

De forma similar pueden obtenerse las ecuaciones para D_{12} y D_{11} . Cuando la concentración del componente 2 se vuelve infinitamente diluida se puede demostrar que:

1. $D_{21} \rightarrow 0$
2. D_{22} se hace igual al coeficiente de intradifusión del componente 2.
3. D_{11} se vuelve igual al coeficiente de difusión mutua.

Estos casos límite han sido probados por Dunlop, 1957; O'Donell y Gosting, 1959; Woolf et al., 1962. Para una mezcla binaria, 1 y 2 serían iguales a A y A°. Las conclusiones precedentes para $C_A/C_B \rightarrow 1$, condujeron a Harris et al., 1970, a:

$$D_{AB} = D_A^* + D_{A^*A} \quad (2.133)$$

$$D_{AB} = D_B^* + D_{B^*B} \quad (2.134)$$

Si se multiplica (2.133) por x_B y (2.134) por x_A , Harris et al., demostraron que:

$$D_{AB} = x_A D_B^* + x_B D_A^* + x_A D_{B^*B} + x_B D_{A^*A} \quad (2.135)$$

donde D_{A^*A} y D_{B^*B} son los coeficientes cruzados de difusión; (2.135) es similar a la ecuación de Darken, excepto que contiene los coeficientes cruzados.

Coefficientes de Fricción.

De acuerdo a Osanger, 1945, los coeficientes de fricción R_{ij} , están relacionados a la función de disipación S (esto es, a la mitad de la velocidad a la cual se disipa la energía), del siguiente modo:

$$S = 1/2 \sum_{i,j}^n R_{ij} (J_i J_j) \quad (2.136)$$

donde J_i y J_j son los fluxes locales y la sumatoria se toma con todas las combinaciones posible. De acuerdo con Onsager, $R_{ij} = R_{ji}$ y :

$$\sum_{j=1}^n R_{ij} C_j = 0 \quad (2.137)$$

Esta restricción representa la condición de no disipación cuando todas las velocidades son iguales, Laity, 1959, combinó (2.136) y (2.137) para obtener :

$$\nabla u_i = \sum_{j=1}^n R_{ij} C_j (x_j - x_i) \quad (2.138)$$

Klenn, 1953, obtuvo una ecuación similar. Esta ecuación es similar a (2.112). Laity obtuvo las siguientes ecuaciones para calcular los tres coeficientes de fricción a partir de los coeficientes de intradi-fusión y difusión experimentales :

$$R_{AB} = - RT (v/D_{AB})^{\beta} \quad (2.139)$$

$$R_{A^*A^0} = RT \left(\frac{v x_B}{D_{AB} x_A} - \frac{v}{D_{A^*A}^*} \right) \quad (2.140)$$

$$R_{B^*B^0} = RT \left(\frac{v x_A}{D_{AB} x_B} - \frac{v}{D_{B^*B}^*} \right) \quad (2.141)$$

Evidentemente $R_{ij} = N_0 \epsilon_{ij}$ y (2.139), (2.140) y (2.141) se pueden derivar a partir de (2.113), (2.114) y (2.115).

Discusión de los diferentes coeficientes de fricción.

Se han dedicado múltiples estudios a los coeficientes de fricción y su relación con los coeficientes de difusión. Laity, 1959, y Mills, 1965 y 1971, han señalado que existen muchas ventajas en este tipo de

estudio. Los coeficientes de fricción son independientes del marco de referencia y cada uno de ellos representa una interacción específica entre las moléculas de las diferentes especies. Más aún, estos son los coeficientes que aparecen en la teoría microscópica de los líquidos.

De algún modo, es adecuado tener un significado físico de lo que es un coeficiente de fricción. Sin tratar de entrar en un análisis cuantitativo detallado, parece factible suponer que el valor del coeficiente de fricción entre las especies i y j debe incrementarse generalmente con la cantidad promedio de interacción de estas especies dentro de la solución. De allí que sea muy conveniente expresar los coeficientes de fricción de forma que reflejen esta relación. Este objetivo ha sido cubierto con la formulación de Lamm de los coeficientes de fricción $\phi_{i(j)}$ y $\phi_{j(i)}$, los cuales se basan en una mol de i y j , respectivamente. Con esto el valor $\phi_{i(j)}$ refleja la cantidad promedio de interacción entre las moléculas de i y j por mol de moléculas de i . Evidentemente, para $x_i = 1$, se espera que $\phi_{i(j)} = 0$ y el comportamiento normal será que $\phi_{i(j)}$ decaiga en tanto se incremente x_i . El comportamiento contrario debe esperarse para $\phi_{j(i)}$.

Los coeficientes de fricción $R_{ij} = N_0 \zeta_{ij}$ no parecen tener tales propiedades intuitivamente predecibles.

Las relaciones entre los distintos coeficientes de fricción pueden ser demostradas a través del uso de coeficientes de fricción ϕ_{ij}^v que representa la fricción entre las moléculas de la especie i y j por unidad de volumen de la solución, esto también lo introdujo Lamm. Con esto obtenemos :

$$\phi_{ij}^v = \phi_{i(j)} C_i = \phi_{j(i)} C_j \quad (2.142)$$

$$\frac{\phi_{i(j)}}{\phi_{j(i)}} = C_j/C_i = x_j/x_i \quad (2.143)$$

de ahí que a partir de (2.107) :

$$\phi_{ij} = \phi_{i(j)} + \phi_{j(i)}$$

se encuentra que :

$$\phi_{ij} = \frac{\phi_{i(i)}}{x_j} = \frac{\phi_{j(j)}}{x_i} = R_{ij}V = N_0 \epsilon_{ij} V \quad (2.144)$$

donde las identidades siguientes han sido utilizadas :

$$R_{ij} = \phi_{i(j)}/C_j = \phi_{j(i)} / C_i \quad (2.145)$$

Para el caso especial de difusión del trazador :

$$\phi_{i^{\circ}i^*} = \phi_{i^{\circ}(i^*)} + \phi_{i^*(i^{\circ})} = \frac{x_i}{x_{i^{\circ}}} \phi_{i^*(i^{\circ})} \quad \phi_{i(i^{\circ})} \quad (2.146)$$

como $x_i = x_{i^{\circ}} + x_{i^*} = x_{i^{\circ}}$, se encuentra que :

$$\frac{\phi_{i^{\circ}i^*}}{C_i} = R_{i^{\circ}i^*} = N_0 \epsilon_{i^{\circ}i^*} \quad (2.147)$$

Las ecuaciones (2.144) a (2.147) establecen la equivalencia de (2.104) a (2.106) con las ecuaciones (2.113) a (2.115) y (2.139) a (2.141).

Para poder hacer que el coeficiente de fricción tenga significado, es esencial que las mediciones de la difusividad tengan aproximadamente un error del 1% (Tyrrell, 1963). Con los medios disponibles se ha hecho accesible esa exactitud, por lo que han podido calcularse los coeficientes de fricción de algunos sistemas binarios a distintas concentraciones.

Dullien, 1963, realizó el primer intento de utilizar en forma correcta los coeficientes de fricción $\phi_{i(j)}$ y $\phi_{j(i)}$ usando los datos experimentales para dos soluciones extremadamente no ideales. Comparó sus resultados con los obtenidos por medio de una solución aleatoria, equivalente e hipotética, con lo cual Dullien discutió cualitativamente

las distribuciones espaciales de los pares moleculares A-A, A-B y B-B. Sus conclusiones concuerdan con las que obtuvo Tyrrell (1970) utilizando datos termodinámicos independientes.

Albright y Mills (1965) utilizando datos propios y datos de Gosting y Akeley (1952), encontraron que los coeficientes de fricción $R_{A^{\circ}A^*}$ y R_{AB} variaban linealmente con la concentración molar del componente A. Tilley y Mills (1967) encontraron en los sistemas estudiados que la dependencia de $R_{A^{\circ}A^*}$ y R_{AB} era no lineal con la concentración molar. En estos sistemas y en el de Mills (1965) se encontró que los valores de $R_{A^{\circ}A^*}$ eran mucho mayores que los de R_{AB} . Esto se debe al menor tamaño de las moléculas del solvente en estos sistemas. Mills (1971a) y Harris et al. (1970), hicieron el análisis cuando se trataba de dos especies orgánicas. Tilley y Mills (1967) encontraron una correlación adecuada cuando graficaron los coeficientes de fricción límite contra el volumen molar del soluto.

Correlaciones empíricas para líquidos en líquidos y gases en líquidos.

Debido a la dificultad de predecir coeficientes de difusión mediante los tratamientos teóricos rigurosos a partir de consideraciones moleculares, se ha hecho uso de desarrollos empíricos y semiempíricos que parten de las mismas bases teóricas.

Destacan las correlaciones en las cuales se tiene el coeficiente de difusión como función del volumen molecular de los componentes en el punto normal de ebullición y la viscosidad de los disolventes.

Dentro de las correlaciones que se presentarán se encuentra la de Lusis y Ratcliff y la de Hayduck y Cheng para líquidos, y la de Wilke y Chang y la de Scheibel para líquidos y gases difundiendo en líquidos

Cabe mencionar que estas son sólo algunas de las que se han propuesto y que se ponen en esta sección debido a la frecuencia con la que se usan.

Correlación de Lulis y Ratcliff.

Lulis y Ratcliff (1968) sugirieron una ecuación que expresa el grupo $D_{AB}^{\infty} \mu_B / T$, como una función de la proporción de los volúmenes molares del soluto y del disolvente. La correlación es:

$$D_{AB}^{\infty} \mu_B / T = 8.52 \times 10^{-10} (V_B)^{-1/3} (1.4(V_B / V_A)^{1/3} + (V_B / V_A)) \quad (2.148)$$

En la cual V_A y V_B son los volúmenes molares de Le Bas (los cuales se pueden encontrar en Reid, Sherwood y Prausnitz) en cm^3/gmol . Encontraron que la ecuación da buenos resultados para ciertos sistemas.

Sin embargo, encontraron grandes errores en las estimaciones de D_{AB}^{∞} , para moléculas de cadena corta y en disolventes de cadena larga (39% para difusión de hexano y hexadecano).

Al igual que la mayoría de las correlaciones esta ecuación falla con sistemas asociados. Hayduck y Cheng (1971) demostraron que (2.148) tiene mayor error que la ecuación de Wilke-Chang, conforme se incrementa la viscosidad del disolvente.

Ratcliff y Lulis (1971) desarrollaron una ecuación para sistemas en los cuales se forma un complejo 1:1. Tales complejos pueden formarse en sistemas en los que uno de los componentes contiene un átomo de hidrógeno activo pero ningún donador (p. ej. CHCl_3) y otro componente que contiene átomos donadores pero no contiene hidrógeno activo (p. ej. éteres, cetonas, ésteres y aldehídos).

Su ecuación es:

$$D_{AB}^{\infty} = (1 / (1 + k)) D_{A_1} + k D_{A_1 B_1} \quad (2.149)$$

en la cual k es una constante de asociación que puede determinarse a partir de datos de equilibrio líquido-vapor:

$$k = (1 - \gamma_A^{\infty}) / \gamma_A^{\infty} \quad (2.150)$$

donde γ_A^{∞} es el coeficiente de actividad a dilución infinita. D_{A_1} y $D_{A_1 B_1}$ pueden encontrarse de la siguiente ecuación empírica similar a (2.148):

$$D_1 \mu_B / T = 8.52 \times 10^{-10} (V_B)^{-1/3} (1.4 R_1^{1/3} + R_1) \quad (2.151)$$

donde:

$$R_i = V_B / V_A \quad \text{si } i=A_1 \quad (2.152)$$

$$R_i = V_B / (V_A + V_B) \quad \text{si } i=A_1 B_1 \quad (2.153)$$

La ecuación (2.149) ha sido probada para pocos sistemas. Se encontró un error promedio del 6%, comparado con uno del 27% para Wilke-Chang (Ratcliff y Lysis, 1971). Ertl, Ghai y Dullien (1974) sugieren que es necesario modificar la ecuación (2.149) para sistemas donde hay formación de complejos de diferentes tamaños.

Correlación de Hayduck-Cheng.

En su estudio empírico, Hayduck y Cheng (1971) se basan en la hipótesis de que la difusividad del soluto en soluciones diluidas depende solamente de la viscosidad del disolvente. El estudio se hizo graficando el logaritmo de D_{AB}^{∞} contra el logaritmo de la viscosidad del disol

vente. Probaron su correlación para una gran variedad de solutos orgánicos como son alcohol y ácidos orgánicos. Encontraron que para la mayoría de los sistemas funcionaba una relación de la forma siguiente, siempre y cuando no hubiera asociaciones ni complejos:

$$D_{AB}^{\infty} \frac{A}{B} = B \quad (2.154)$$

en la cual A y B son constantes que dependen únicamente de las propiedades del soluto.

Existen, sin embargo, algunos sistemas para los cuales la ecuación (2.154) da resultados muy erróneos. Por ejemplo, benceno en tetracloruro de carbono, clorobenceno y bromobenceno.

Esta ecuación es útil para predecir difusividades de un soluto en varios disolventes si los valores del coeficiente de difusión son conocidos para los dos disolventes.

Correlación de Wilke-Chang.

La correlación de Wilke (1949) se basó en las relaciones sugeridas por la teoría de Eyring y la ecuación de Stokes-Einstein. La correlación fué hecha con el grupo $F_{SE} = 1/D_{ABU}$. Dentro de los límites de los datos experimentales, se encontró que F_{SE} era esencialmente independiente de la temperatura para un sistema dado, y además era una función del volumen molar del soluto.

Wilke y Chang (1955) conformaron varios experimentos y obtuvieron datos que complementaron los de Wilke (1949). Sus datos indicaron que F_{SE} es una función suave del volumen molar del soluto con una pendiente de 0.7 a grandes volúmenes molares. Sobre un amplio rango de volúmenes

molares, la curva se podría representar con una línea de pendiente igual a 0.6, y por lo tanto, supusieron que $D_{AB}\mu / T$ era proporcional a $V_{O1}^{0.6}$ (las gráficas del $\log \mu D_{AB} / T$ y el logaritmo de $D\mu$ vs. V_{O1} indican que esta suposición es aproximadamente válida).

Para determinar el efecto de las propiedades del disolvente sobre la difusividad, examinaron una amplia variedad de variables tales como el volumen molar del disolvente, calor de vaporización, peso molecular, etc. De estos, el peso molecular del disolvente parecía correlacionar los datos más adecuadamente. Una línea de pendiente 1/2 correlacionó cada sistema adecuadamente en una gráfica de $\log D_{AB}\mu / T$ vs. M_A .

A partir de estos resultados Wilke concluyó que una ecuación para líquidos no asociados de la forma:

$$D_{AB} = (\text{constante})(T M_B^{1/2} / \mu V_A^{0.6}) \quad (2.155)$$

tiene que incluir necesariamente la interacción del disolvente y del soluto; la constante fué determinada empíricamente como 7.4×10^{-8} .

Para agua y otros líquidos asociados, la gráfica de $\log D_{AB}/T$ vs. $\log \mu V_A^{0.6} / M_B^{1/2}$, tiene aproximadamente la misma línea que para no asociados. Por medio de la suposición de que el peso molecular del agua era 2.6 veces el peso molecular verdadero, la curva del agua concordó con la curva para no asociados. De esta forma la correlación general fué:

$$D_{AB} = 7.4 \times 10^{-8} (T)(\phi M_B)^{1/2} / \mu V_A^{0.6} \quad (2.156)$$

en el que la viscosidad de la mezcla está en centipoises y ϕ es un parámetro de asociación cuyos valores difieren de 1 siempre que sea un líquido asociado: 2.6 para el agua, 1.9 para el metanol y 1.5 para el etanol

por citar algunos.

Reid, Sherwood y Prausnitz (1981) indican que si el solvente es agua, no resulta conveniente emplear esta correlación.

La ecuación (2.156) proporciona valores razonables del coeficiente de difusión, especialmente si se usan los valores experimentales de V para el soluto en lugar de usar los valores de Le Bas. Esta correlación también es aplicable a la difusión de gases en líquidos, aunque, según Himmelblau (1964), no debe utilizarse sin pruebas experimentales debido a la existencia de sistemas que presentan grandes desviaciones.

Correlación de Scheibel.

El método de Scheibel se basa en la correlación de Wilke, sin la utilización del factor de asociación, con lo que la ecuación de Scheibel queda como:

$$D_{AB}^{\infty} = 8.22 \times 10^{-8} (1 + (3V_A/V_B)^{2/3}) (T/V_A)^{1/3} \quad (2.157)$$

en la cual cuando V_A es menor que V_B , se obtienen buenos resultados utilizando los datos para los disolventes:

H_2O	si $V_A < V_B$	utilizar	$V_A = V_B$
C_6H_6	si $V_A < 2V_B$	utilizar	$V_A = 2V_B$
Metanol	si $V_A < 1.5V_B$	utilizar	$V_A = 1.5 V_B$
Otros	si $V_A < 2.5V_B$	utilizar	$V_A = 2.5 V_B$

Para esta correlación, los errores para el agua siguen siendo parecidos que los que se obtienen en la correlación de Wilke-Chang.

Asimismo, esta ecuación puede utilizarse para la difusión de gases en líquidos. Si desean conocer otras correlaciones puede consultarse

Reid et al. (1981), en donde se presenta, por ejemplo, la correlación de Othmer y Thakar para solutos en agua como disolvente y otras.

Himmelblau (1964) comparó datos experimentales de difusión de gases en líquidos y concluye que tanto la ecuación de Wilke-Chang, como las de Scheibel y Othmer-Thakar, ofrecen resultados similares y no es fácil decidir cual es la más adecuada para un caso específico.

Tal vez el mejoramiento de estas ecuaciones con datos acumulados hasta la fecha sea el trabajo en años presentes.

Difusión de mezclas en líquidos.

Un caso importante de la difusión multicomponente se encuentra cuando un soluto se difunde a través de una solución homogénea de disolventes. Cuando la solución es diluida se puede hablar de difusión de un componente puro con respecto a la mezcla D_{A-m}^{∞} . Una de las correlaciones sugeridas para el cálculo de este último coeficiente de difusión (Perkins y Geankoplis, 1969) con un carácter eminentemente empírico es:

$$D_{A-m}^{\infty} \mu^{0.8} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq A}}^n x_j D_{A_j}^{0.8} \quad (2.158)$$

Cuando esta correlación fué probada se analizaron 8 sistemas ternarios y en la mayoría se obtuvieron errores menores al 20%. Los mismos autores citados anteriormente sugieren la ecuación de Wilke-Chang modificada para el caso binario, usándola para el caso multicomponente, como:

$$D_{A-m}^{\infty} = 7.4 \times 10^{-8} ((\phi_m)^{1/2} / \mu_m^v)^{0.6} \quad (2.159)$$

donde:

$$M = \sum_{j=1}^n x_j j^{N_j} \quad (2.160)$$

Reid et al. recomiendan esta correlación como un método rápido para obtener estimaciones aproximadas.

Las ecuaciones que tratan casos análogos para gases no son aplicables para mezclas líquidas. El problema es complejo y no existen en realidad métodos de estimación bien desarrollados.

NOMENCLATURA CAPITULO III

B

B_o : Permeabilidad

C

C : Factor de corrección de Barret.

C₁₀ : Constante dependiente de la estructura del medio poroso y la permeabilidad al flujo.

D

D_{AB} : Coeficiente de difusión binario.

D_{Ki} : Coeficiente de difusión de Knudsen del componente "i".

D_{Km} : Coeficiente de difusión de Knudsen para la mezcla.

F

F : Función de fuerzas de superficie.

G

dG_{TP} : Cambio en la energía libre de Gibbs.

K

K_o : Efecto de deslizamiento viscoso.

L

L(r) : Longitud total de poros cuyo radio cae en r y r+dr.

ℓ : Longitud.

N

dN : Moles de adsorbato adsorbidas.

P

P : Presión.

P_o : Presión de saturación.

p_g/P_o : Presión relativa de "i".

p : Presión de vapor de equilibrio sobre la capa cilíndrica con radio medio $(r-t_e)$ y espesor t_e .

P_D : Presión de desorción.

P_c : Presión capilar.

Q

$Q_{Di}(r)$: Coeficiente de flujo difusional del componente i en un poro cilíndrico de radio r.

$Q_{Si}(r)$: Coeficiente de flujo deslizante del componente i en un poro de radio r.

R

r : Radio de Kelvin corregido, ecuación (3.1).

R : Constante del modelo del gas ideal.

R_n : Radio real del poro.

r_p : Radio del poro.

r : Radio del tubo capilar, ecuación (3.17).

Δr : Función de efectividad de poros con radio r en el medio poroso

r_m : Radio de poro medio.

r_1, r_2 : Radios de curvatura principales, ecuación (3.16)

S

- S_{BET} : Area calculada mediante BET.
 S_p : Area real de poros.
 S_t : Area superficial.

T

- T : Temperatura absoluta.
 t : Espesor de multicapa.
 t_{cr} : Espesor crítico.
 t_e : Espesor a condiciones de equilibrio.

V

- V : Volumen del gas adsorbido a la presión intermedia P.
 V_a : Volumen de adsorbato medido.
 V'_m : Volumen molecular del adsorbente.
 $V(r)$: Volumen porcentual de poros con radio r.
 V_s : Volumen de gas adsorbido a la presión de saturación./
 ΔV : Volumen de adsorbato eliminado en un proceso de desorción.
 ΔV_c : Volumen de desorción capilar.
 $\Delta V'_m$: Volumen de desorción en la multicapa.
 ΔV_p : Volumen real de poros desalojados.

LETRAS GRIEGAS

- α_r : Parámetro característico de la función r .
 μ_a : Potencial químico de la fase adsorbida.
 μ_g : Potencial químico del vapor.
 σ_s : Tensión superficial.
 T_{prom} : Coeficiente de transporte promedio del medio poroso.
 $\tau(r)$: Coeficiente de transporte de poros con radio r .
 Φ_{Di} : Factor de corrección de flujo difusional del componente "i".
 Φ_{Si} : Factor de corrección de flujo deslizante del componente "i".
 $X_{12} X_{21}$: Presiones relativas.
 X : Distancia a través del medio.
 X_e : Longitud de trayectoria real.
 ψ_{cr} : Relación de coeficientes de difusión gaseosa.

CAPITULO III POROSIDAD

INTRODUCCION

Los materiales porosos pueden encontrarse en lugares muy comunes y diversos, tanto en la naturaleza como en el campo industrial. Así por ejemplo, se tiene que todos los organismos vivientes son de estructura porosa y sus funciones vitales no serían posibles sin la existencia de los poros. En el campo industrial los materiales porosos son muy importantes por su gran utilidad y uso; la tierra es porosa y también algunas rocas lo son en diferentes magnitudes, el grafito, la arena y la mica son algunos ejemplos. Entre los productos industriales se obtienen también numerosos materiales porosos que además tienen un gran valor práctico, tal es el caso de la cerámica, el concreto y la madera, además de los productos textiles. Es más, los materiales porosos juegan un papel muy importante en el curso de los procesos industriales, ya sea como adsorbentes (gel de sílice, carbón activado, zeolitas, etc.), como sostén de catalizadores o en algunas de las múltiples operaciones que se le han dado en años recientes.

Debido a lo anterior resulta evidente la necesidad de analizar las diferentes estructuras porosas con el fin de determinar las variables que afectan el curso del fenómeno en estudio. Es decir, que si bien en el presente trabajo su estudio es con el fin de analizar la difusión en medios porosos, el contenido general del presente capítulo puede apoyar algunos otros estudios sobre medios porosos.

3.1 CLASIFICACION DE POROS.

La gran diversidad de tamaños y formas de poros es tan amplia como los diferentes tipos y orígenes de poros existentes.

Puede haber tamaños desde intersticios moleculares hasta "cuevas" y sus formas pueden ser esféricas, de "botella de tinta" como los poros en el concreto, aplanados o de rendija como en la mica y diferentes tipos de arcilla; pero existen una gran cantidad de formas irregulares que no tienen un nombre propio.

Además de poder clasificar a los materiales porosos de acuerdo al tamaño y forma de sus poros, puede recurrirse al grado de interconexión que hay entre los diferentes poros del material. Un poro dentro de una muestra está "interconectado" si tiene acceso desde el exterior a través de ambos extremos, y está "aislado" si no lo tiene por los dos extremos. Los poros de "borde muerto" son aquellos que están conectados con el exterior por un sólo lado.

3.2 ANALISIS DE LA ESTRUCTURA POROSA.

Para entender mejor la problemática que plantea el estudio de las estructuras porosas, se puede suponer que fuera posible determinar las coordenadas de cada punto del medio poroso y almacenarlas en una computadora gigantesca, ni aún hecho esto podría explicarse la transferencia de masa que se presenta en dicha estructura debido a las limitaciones de las ecuaciones.

El objetivo real de llevar a cabo un análisis es el desarrollo de modelos matemáticos de la estructura porosa y determinar experimentalmente los parámetros que se necesitan para la comparación de diferentes muestras en términos de dichos modelos. En este sentido el objetivo ideal es el desarrollar modelos matemáticos que tomen en cuenta cuantitativamente todas las propiedades importantes (difusividad efecti-

va, permeabilidad, permeabilidad relativa, histéresis capilar, etc.) de los medios porosos reales; para el logro de dicho objetivo serán necesarios modelos matemáticos particulares y se analizarán diferentes tipos de medios porosos.

Sin embargo, es suficiente tener un panorama general de las características comunes a todos los medios porosos para establecer un modelo ideal satisfactorio.

El modelo de estructura porosa usado más ampliamente es el de "tubos cilíndricos" rectos no interseccionados, cuyos diámetros se ajustan a alguna función de distribución. Dicho modelo si bien toma en cuenta ciertas propiedades de las muestras porosas no considera en forma cuantitativa algunos efectos como el flujo a dos fases o la histéresis capilar. Debe tenerse en cuenta que pese a su simplicidad su importancia no debe subestimarse, pues para el desarrollo de modelos matemáticos mejorados es necesaria una gran cantidad de información sobre la forma, tamaño real, grado y tipo de interconexión porosa en los materiales.

Las contribuciones al análisis de la estructura porosa pueden agruparse en forma general como:

- 1) Desarrollo de modelos matemáticos que se utilizan para correlacionar ciertas propiedades de algunos medios porosos.
- 2) Estudios básicos tendientes a la mejor comprensión de la estructura porosa.

En algunos casos, ambos objetivos se persiguen en formas simultáneas, pero en la mayoría de los casos las contribuciones caen dentro de una de las categorías.

Métodos de estudio.

Los métodos de investigación de estructura porosa pueden clasificarse de acuerdo al fundamento de la obtención de datos, esto es:

- 1.- Sorción de vapor.
- 2.- Flujo de fluidos.
- 3.- Capilaridad
- 4.- Micrografía.
- 5.- Radiografiado.
- 6.- Otros métodos.

El trabajo realizado utilizando el método de isotermas de sorción durante los últimos años ha dado excelentes resultados, facilitando la comprensión de los procesos de adsorción y desorción, la histéresis - de la sorción, las relaciones entre la estructura porosa y los fenómenos anteriores, y la apreciación que puede hacerse de los fenómenos no resueltos hasta el momento. Simultáneamente, los métodos de análisis de la distribución de tamaños de poro se han mejorado mediante la introducción de la programación en computadoras modernas. El modelo más utilizado es el que supone tubos capilares cilíndricos y rectos que no se intersectan. La mayoría de los experimentos se basan en la sugerencia hecha por Wheeler (1945 y 1946), el cual señaló la necesidad de tomar en cuenta el espesor de la multicapa adsorbida cuando se aplica la ecuación de la condensación capilar de Kelvin. Uno de los primeros en desarrollar un método así basado fue Shull (1948).

Shull supuso que la distribución de tamaño de poro podía representarse mediante formas analíticas del tipo gaussiano o maxwelliano. Con lo cual obtuvo:

$$V_s - V = \pi \int_V^{\infty} (r - t)^2 L(r) dr \quad (3.1)$$

donde V_s es el volumen del gas adsorbido a la presión de saturación, V es el volumen del gas adsorbido a una presión intermedia P , $L(r)$ dr es la longitud total de los poros cuyo radio cae entre r y $r + dr$; r es el radio de Kelvin corregido y t es el espesor de la multicapa formada a la presión P . Esta ecuación nos dice que el volumen de los poros que no se han llenado es igual a $V_s - V$, lo que representa el volumen de gas que aún no se ha adsorbido. Shull obtuvo que:

$$r = t - (2 \sigma_s V'_m / RT \ln (P/P_0)) \quad (3.2)$$

donde σ_s es la tensión superficial, V'_m es el volumen molar del adsorbente, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta y P_0 es la presión de saturación.

La ecuación (3.1) puede integrarse analíticamente para obtener $V_s - V$ en función de dos o tres parámetros, los cuales pueden evaluarse comparando isotermas experimentales con las obtenidas a partir de la ecuación (3.1). Shull evaluó también la ecuación (3.2) suponiendo un valor de la monocapa.

Voigt y Tomlinson (1955) aplicaron el análisis de Shull al modelo de poro del tipo "botella de tinta"; con lo cual hicieron un mejoramiento significativo dado que pudieron tomar en cuenta la histéresis. Usaron este método para determinar la distribución de tamaño de poro del vidrio poroso Vycor, en donde el modelo cilíndrico presenta muchas dificultades en comparación con el modelo tipo "botella de tinta".

Barret et al. (1951) desarrollaron un modelo para evaluar el volumen de adsorbato eliminado en un proceso de desorción:

$$\Delta V = \Delta V_c + \Delta V'_m$$

donde ΔV_c es el volumen de la desorción capilar y $\Delta V'_m$ es el volumen de la desorción de la multicapa. ΔV_c lleva a conocer el volumen desalojado entre el principio y el fin de cada paso entre dos presiones relativas P_1/P_0 y P_2/P_0 . El problema principal de este método es la evaluación adecuada de $\Delta V'_m$. Este procedimiento funciona correctamente para poros con un radio menor de 35 Å. La ecuación desarrollada finalmente fué :

$$\Delta V_p = R_n (\Delta V - C \Delta t [S_p]) \quad (3.3)$$

donde :

$$\Delta V_p = R_n \Delta V_c \quad (3.4)$$

y

$$R_n = r_p / (\bar{r} + \Delta t)^2$$

donde R_n es el radio del poro, \bar{r} es el radio promedio del condensado formado en el capilar para dos presiones P_1/P_0 y P_2/P_0 , Δt es el decremento en el espesor de la capa múltiple durante la desorción y ΔV_p es el volumen real de los poros desalojados y :

$$C = (r_p - t) / r_p \quad (3.6)$$

el cual es un factor de corrección empleado por Barrett et al. El área que debe obtenerse en cada cambio, con la suposición adicional de poros cilíndricos viene dada por :

$$S_p = 2\Delta V_p / r_p \quad (3.7)$$

Cranston e Inkley (1957) mejoraron este método utilizando un factor de corrección adecuado para cada tamaño de poro.

Ambos modelos (Cranston e Inkley y Barret et al. conocido como

BJH) utilizan capilares uniformes cilíndricos de sección transversal constante y cerrados en uno de sus lados, lo cual representa un modelo altamente idealizado. Si se escoge la isoterma de adsorción como se hace generalmente en lugar de la de desorción, se encuentran curvas de distribución de tamaño de poro muy diferentes. El tipo de modelo determina el mejoramiento que se logre en la curva de distribución, ya que si el modelo es muy burdo se obtendrán cálculos menos precisos en la curva de distribución.

Steggerda (1955) e Innes (1957) propusieron modelos de poro de placas paralelas. Debido a que la geometría es la más simple, el cálculo de este modelo es menos arduo que para el caso cilíndrico.

El método computacional de Dollimore y Heal (1964), es matemáticamente más refinado que el BJH o el de Cranston e Inkley, y utiliza la ecuación de Halsey (1948) :

$$t = 4.3 (5/\ln(P/P_0))^{1/3} \quad (3.8)$$

para calcular t en función de P/P_0 , dando por resultado un espesor variable en cada paso de desorción. Usando esta ecuación no hay necesidad de utilizar factor de corrección para evitar la curvatura variante del capilar. El método es rápido, sin embargo, depende de la validez de la ecuación (3.8) y de la ecuación (3.2), lo cual da una relación directa entre la capa adsorbida t y el radio del poro r_p . Hasta entonces, excepto Voigt y Tomlinson, los demás habían comparado las áreas superficiales totales obtenidas por sus respectivas técnicas con el valor dado por el método BET, y lo habían hecho para verificar la validez de sus modelos. Cranston e Inkley llevaron a cabo un estudio más comprensible sobre

el particular, comparando las áreas superficiales tanto de la isoterma de adsorción como de la de desorción con las áreas BET. Estas comparaciones muestran en promedio mayor concordancia con el caso de la isoterma de adsorción. Usando la rama de adsorción de la isoterma Voigt y Tomlinson demostraron una variación considerable del área superficial calculada, dependiendo de la sustancia adsorbida. El ajuste con las áreas superficiales BET no demuestra necesariamente que el método sea exacto. Sin embargo, no pueden esperarse resultados exactos utilizando ya sea la rama de adsorción o la de desorción de la isoterma, a causa de que pueden presentarse fenómenos de irreversibilidad en cualquiera de las dos como se ha comentado. La forma de los poros es el factor más importante a considerar dentro de estas irreversibilidades.

En el trabajo de De Boer (1958) se trató de obtener una relación aproximada entre la curva de histéresis y la forma del capilar correspondiente. Consideró quince grupos de formas y realizó el análisis de la condensación capilar que ocurría dentro de ellos y el tipo de curva de histéresis que se presentó. Como ejemplo, pueden considerarse capilares de anchura variable abiertos por ambos extremos, para entender la naturaleza del problema.

En el experimento de De Boer, la presión relativa de equilibrio era menor que la presión que se presenta en el sistema, dando como resultado que las partes más amplias del capilar se llenen mediante un proceso de no equilibrio en el cual el radio medio sea dos veces el radio de un cilindro insertado en la parte más angosta. Por otro lado, el capilar completo se desaloja en el proceso de desorción, lo cual corresponde al momento en que el radio medio es igual al radio del cilindro. La desorción de las partes más amplias es también un proceso de no equilibrio, a causa de que la presión relativa es menor que la presión

de equilibrio.

El análisis que se realiza para otras formas de poro causantes de histéresis capilar es similar, aunque la aparición de la curva de histéresis variará de una forma a otra.

De Boer et al. utilizaron estas ideas para analizar las curvas de histéresis de una gran variedad de sustancias. Los artículos que aparecieron a partir de 1963, representan el mayor esfuerzo que se ha realizado para investigar la estructura porosa a fondo, a partir de las isotermas de adsorción.

Durante sus primeras investigaciones, De Boer encontró un valor estadístico para el espesor de la monocapa de 3.54 Å, lo cual difiere de los 4.3 Å de Shull y Barrett et al. Lippens y De Boer (1964) compararon las áreas superficiales acumulativas con las BET. En algunas ocasiones la relación llegaba a diferir en un 30 ó 10% de uno. Esto se debe, en parte, a la existencia de poros con partes ampliadas cuyo volumen se atribuye a poros que son más angostos, precisamente para los que no puede calcularse la distribución de tamaño con la ecuación de Kelvin.

De Boer et al. (1964) demostraron que para una muestra de Gibbsite con poros del tipo "botella de tinta", la rama de adsorción dió resultados concordantes con el área BET, mientras que la rama de desorción dió un área superficial acumulativa que es 50 veces el área BET.

También demostraron que en el caso de poros en forma de rendijas (en otra muestra), el uso de la rama de adsorción daba un valor 50% inferior.

De esto, resulta evidente que solamente una apreciación de la relación existente entre la curva de histéresis y la forma de los poros.

podemos realizar el cálculo de distribuciones correctas de tamaño.

Histéresis Reversible.

El término reversible utilizado por De Boer et al. para la histéresis capilar no se debe a la histéresis del ángulo de contacto como lo estableció Zsigmondy (1911). Dado que la histéresis de cualquier tipo envuelve procesos termodinámicamente irreversibles, no tiene que malentenderse la terminología. En lugar de histéresis reversible puede denominarse histéresis permanente como lo hace Everett (1967). Los dos mecanismos principales de este tipo de histéresis son:

- 1) La presencia de poros de cuerpo amplio, cerrados por todos lados excepto por una pequeña abertura, por ejemplo, los denominados tipo "botella de tinta", que fueron mencionados primero por Kraemer (1931) y popularizados por McBain (1935).
- 2) La presencia de poros abiertos por todos lados. En estos no puede formarse menisco de ninguna clase durante el proceso de adsorción, el menisco se presenta hasta que la capa adsorbida crece lo suficiente para poder bloquear el poro por algún lado. Esta teoría de Foster (1932) se conoce como la teoría de formación retardada del menisco.

La diferencia entre las dos teorías anteriores reside en el hecho de que, en la primera el proceso cercano al equilibrio es el de adsorción; en tanto que en la segunda, el proceso de desorción es el que se encuentra más cerca del equilibrio. Everett (1967) señaló que el mecanismo de formación retardada del menisco se encuentra siempre que no existe uniformidad en los poros.

La curva t desarrollada por De Boer et al. es un arma poderosa utilizada dentro del análisis de la estructura porosa. Calcularon t como función de la presión relativa a partir de resultados experimentales con una gran variedad de muestras no porosas para evitar la influencia de la condensación capilar. La curva t así desarrollada parece ser universal.

Se realiza un análisis de la gráfica V_a vs. t por medio de encontrar la funcionalidad del volumen de adsorbato medido V_a con t . Conforme se va formando la multicapa, se encuentra una línea recta que parte desde el origen, la pendiente de esta recta es una medida del área superficial:

$$S_t = 15.47 (V_a / t) \quad (3.9)$$

El hecho de que S_t solo sea aproximadamente igual a S_{BET} se debe a que la curva de t es un promedio de diferentes muestras. A presiones mayores se puede presentar una desviación en la línea recta debido al efecto de condensación capilar. Con ciertas formas y dimensiones en los poros puede presentarse la condensación capilar, por lo que el material atrapa mayor cantidad de adsorbato de la que le corresponde con el volumen de multicapa presente, con lo cual la rama de desorción se desvía por encima de la curva t y se incrementa la pendiente de V_a vs. t .

El caso de los poros cilíndricos abiertos por ambos lados es completamente distinto del caso de poros en forma de rendija. Aquí las dos superficies quedan separadas frente a frente y no hay conexión directa entre las multicapas adsorbidas en ellas. Para los poros cilíndricos, las multicapas adsorbidas toman la forma cilíndrica y es común que se

presente la condensación capilar antes de que se llene completamente de multicapas el capilar.

El problema de explicar en forma cuantitativa la condensación capilar ha despertado gran interés. Cohan (1938) sugirió que la condensación capilar se llevaba a cabo en la película cilíndrica de las paredes de los poros, y con ello éstos se llenaban de condensado capilar. Broekhoff (1967) realizó un análisis termodinámico en el cual estableció que el potencial termodinámico de la multicapa adsorbida depende, además del radio de curvatura del capilar, del espesor, t , de la capa de condensado, por lo que para un cilindro de diámetro dado, el potencial termodinámico variará continuamente con t . El modelo de Broekhoff toma en cuenta el efecto de las fuerzas superficiales de las paredes del sólido sobre el potencial termodinámico de la multicapa adsorbida. La condición de equilibrio encontrada fué :

$$RT \ln P_0 - \left(\frac{\sigma V_m}{r - t_e} - F(t) \right)_{t=t_e} = RT \ln P \quad (3.10)$$

donde P_0 es la presión de vapor de equilibrio sobre la superficie plana del líquido a la temperatura T y P es la presión de vapor de equilibrio sobre la capa cilíndrica con un radio medio $(r - t_e)$ y del espesor t_e . La función $F(t)$ representa el efecto de las fuerzas de superficie de las paredes sólidas sobre el potencial termodinámico de la multicapa adsorbida. Su valor va desde 0 para t muy grande y se incrementa conforme t disminuye. La función $F(t)$ está dada por la curva t determinada sobre una superficie "plana", la cual se expresa en forma analítica por el ajuste a una curva de los datos. El significado físico de la ecuación (3.10) es que P_0 disminuye a P a causa de que la superficie

del adsorbato es curva, y a causa de la proximidad de las paredes sólidas del adsorbente.

El lado izquierdo de la ecuación (3.10) puede entenderse como μ_a , el potencial químico de la capa adsorbida, mientras que el lado derecho es μ_g , el potencial químico del vapor. De ahí que cuando dN moles de adsorbato son transferidos del vapor a la capa adsorbida, a temperatura constante, el cambio en la energía libre de Gibbs es:

$$dG_{T,P} = (\mu_a - \mu_g) dN \quad (3.11)$$

Mientras esté cambiando el radio de curvatura, la presión en la fase condensada no puede permanecer simultáneamente constante; sin embargo, puede despreciarse el efecto de este cambio de presión sobre G . La ecuación (3.10) es un caso especial de la ecuación (3.11) cuando $dG = 0$, o sea, que el sistema se encuentra en equilibrio, cada una de ellas caracterizada por un par de valores $(P/P_0, t_e)$. Para el equilibrio estable se tiene que:

$$d^2G / dN^2 \geq 0 \quad (3.12)$$

Bajo las condiciones de un experimento de adsorción, se justifica la suposición de que la presión en la fase vapor permanece constante, mientras que se transfiere dN moles del vapor a la fase adsorbida.

Con las ecuaciones (3.10) y (3.12) se obtiene:

$$-(dF(t) / dt) - (V'_m / (r - t_e)^2) \geq 0 \quad (3.13)$$

habiéndose realizado la sustitución:

$$dN = - (dA/v)(r - t_e) \pm (2rL/v)(r - t_e) dt \quad (3.14)$$

El valor particular de t_e para el cual el lado izquierdo de la ecuación (3.13) es igual a cero es el "espesor crítico" t_{cr} , que corresponde al equilibrio metaestable incipiente. Este valor del espesor de equilibrio y el valor correspondiente de P_g/P_o , definen el punto en donde para un r dado, se presenta la condensación capilar y todo el poro se llena espontáneamente con condensado capilar.

El tratamiento anterior se presta inmediatamente para el cálculo de la distribución de tamaños de poro a partir de la rama de adsorción de la isoterma mediante una técnica similar a la usada por Barrer et al. (1951).

El análisis termodinámico delineado anteriormente fué extendido por Broekhoff y De Boer (1968), para abarcar poros del tipo "botella de tinta" con formas esencialmente esféricas.

La condición de desorción a partir de capilares cilíndricos también fué obtenida por Broekhoff y De Boer (1967 y 1968) utilizando dos aproximaciones distintas. La primera aproximación es algo indirecta, y consiste de la integración de la ecuación (3.11) desde el espesor de equilibrio t_e hasta el radio del poro $t = r$, dejando que $\Delta G_{T,P}$ sea igual a cero, produciendo una relación que involucra t_e , r y p_o . La solución simultánea de esta ecuación con la condición de equilibrio dada por la ecuación (3.10) produce la relación deseada entre r y P_D , la presión de desorción. Esta aproximación es indirecta a causa de que se aproxima la desorción por el lado opuesto, o sea, por la adsorción. En la aproximación más directa, se analizó el cambio en la forma del menisco durante la evaporación de un capilar cilíndrico que originalmente se llenó de condensado. La condición geométrica de la desorción es que el menisco sea tangencial a la multicapa adsorbida. Deryagin (1940)

derivó ecuaciones similares haciendo uso del concepto de presión de separación, pero sus ecuaciones no encuentran aplicación práctica en el cálculo de distribuciones porosas a partir de isothermas de sorción.

Como conclusión de Broekhoff y De Boer se encontró que la forma del menisco era cónica y no hemisférica como se pensaba, y además el vaciado de los poros es un proceso continuo más que un proceso clásico de evaporación.

Para cualquier P_D/P_0 dado, se obtuvo un valor de r mayor que el que da la ecuación (3.2) de Kelvin. El significado de esto es, nuevamente, el efecto que tienen las fuerzas de superficie de las paredes del adsorbente sobre el condensado capilar de los poros.

El cálculo de distribuciones porosas está basado en un gran número de simplificaciones e idealizaciones, una de las cuales es la suposición de modelos de poro altamente idealizados. En la realidad, difícilmente se encontrarán materiales porosos con formas ideales de poro.

No puede sobrevalorarse el significado de ciertas discrepancias entre las áreas superficiales acumulativas y las BET; así como no puede esperarse una concordancia completa en vista del inherente carácter aproximado de cada método de cálculo de distribución de tamaños de poro. Más aún, no se pretende que los resultados de cálculos acumulativos produzcan certidumbre sobre la forma real de los poros. Es muy difícil, salvo en casos excepcionales, evaluar realmente la forma de los poros a partir únicamente de curvas de sorción.

Para poros tubulares, los resultados deben ser consistentes tanto para la rama de adsorción como para la de desorción, mientras que tal consistencia no se presenta con poros de forma de "botella de tinta". En este último caso, deben preferirse los resultados de la rama de adsor

ción.

Everett (1967) discutió en detalle la teoría del dominio para explicar histéresis por condensación capilar. Una definición conveniente de dominio de poro es: la región de accesos de poros desde regiones vecinas a través de restricciones del poro. Un elemento dado de volumen en un dominio de poro tiene la propiedad de que durante el proceso de adsorción se formará una interfase líquido-vapor a una cierta presión relativa X_{12} , y durante la desorción la interfase desaparecerá, dejando vacío el poro a X_{21} . La histéresis se debe al hecho de que $X_{12} > X_{21}$.

En la teoría del dominio independiente se supone que cada dominio de poro se comporta como si estuviera interactuando con el vapor como un poro aislado. Usualmente los dominios de poro no son independientes, sino que interactúan entre sí. Los poros de distinto tamaño están interconectados y por ello, un poro puede bloquear el llenado o vaciado de otros poros. Consecuentemente, los efectos de condensación-evaporación son controlados no solo por la distribución de tamaños de poro, sino en mayor grado por la secuencia topográfica de estos espacios.

Everett (1967) discute ampliamente la termodinámica de la histéresis de la adsorción, mostrando la generación de entropía en los distintos pasos de no equilibrio que pueden presentarse en el proceso de adsorción, o bien, en el de desorción. Ekedahl y Sillen (1965) desarrollaron un modelo matemático de la histéresis de la sorción utilizando funciones de carga.

La aproximación de Ekedahl y Sillen, así como la teoría del dominio son de carácter puramente matemático, y su éxito para predecir el comportamiento de sorción observado depende completamente de cuánto se ajusten sus premisas a la realidad. Mientras estas puedan simplificar

se para muchas isoterma de sorción reales, la teoría matemática será de gran valor; no obstante, para procesos complejos, esto nunca ocurrirá.

Kington y Smith (1964), obtuvieron el calor de adsorción por el método calorimétrico y mediante la aplicación de la ecuación de Clapeyron. Este último calor fué más grande en la rama de desorción, indicando que existe justificación para suponer que el proceso de desorción esté acompañado por un cambio irreversible. Interpretaron esta conclusión como base para cualquier teoría mecanística de condensación capilar basada en un proceso de desorción controlado en el cuello.

Los poros muy pequeños, con radios de 10 \AA o menores, presentan dificultades especiales en el análisis de la estructura porosa. El fenómeno más común en la región de tamaños de poro pequeño es la ausencia consistente de la histerésis capilar.

Dubinin et al. (1966 y 1967), sostienen que la condensación capilar no puede presentarse en lo que ellos denominan "microporos". Debe indicarse que no puede esperarse que la termodinámica microscópica aplique a sistemas que contienen solo unos cientos de moléculas y en ocasiones aún menos. Una dificultad extra es la presencia de fuerzas atractivas que surgen de la superficie del adsorbente.

Brunauer et al. (1967), graficaron el volumen adsorbido contra t y encontraron, para adsorbentes microporosos, encontraron que la pendiente de la curva empezaba pronto a disminuir, lo cual lo atribuyeron a la eliminación progresiva de la superficie de los poros más pequeños debiéndose esto a su completo llenado. Se aceptaron las pendientes como medida del área superficial disponible de la muestra.

Barrer señaló que los sorbentes cristalinos porosos difieren de los carbonos microporosos o geles de sílice, en que estos últimos exhiben un espectro de tamaños de poro, mientras que los cristales

tienen sistemas porosos que son usualmente rígidos y todos de un tipo, teniendo diámetros de dimensiones moleculares.

La estructura en las zeolitas consiste en agujeros conectados por ventanas, muchas en forma de empaques de esferas.

La naturaleza de la adsorción en microporos también depende probablemente de su tamaño. Cierta rugosidad de la superficie sobre la escala molecular constituye una clase de microporos en los cuales puede presentarse un proceso análogo a la condensación capilar completamente reversible, en muchas formas similar a la que se presenta en capilares mayores de forma cónica con un borde cerrado.

A causa de los comportamientos encontrados, es difícil obtener conclusiones definidas sobre la verdadera naturaleza de los procesos de adsorción que se llevan a cabo en los microporos.

Kuhn (1967), enfocó su atención sobre los sitios superficiales que tienen potenciales de adsorción diferentes. Este enfoque es el que corresponde a la realidad física. Kuhn utilizó el potencial de adsorción de Polanyi como función de un "radic" característico, y obtuvo una ecuación muy simple para isotermas, la cual puede representar cualquier tipo de estas, principalmente a través de la variación de una sola constante.

Brunauer et al. (1967) desarrollaron y aplicaron un método computacional del análisis de estructura porosa, sin utilizar modelos de forma de poro, monitoreando simultáneamente el volumen desorbido (o adsorbido) en un paso dado y el área superficial que se libera (u ocupa), en consecuencia. El cálculo del incremento en el área superficial se basa en una relación termodinámica usada por Kiseliiev (1945).

Brauner et al. (1967), justificaron la elección del modelo de poro de forma cilíndrica en la mayoría de los casos, debido a que, después de todo, la mayoría de los poros son "tubulares", en el sentido más amplio de la palabra. Esto es aún más cierto en caso de que se consideren solamente segmentos de poro. También se encontraron que los modelos de poro en forma de placa y esférico producían resultados aproximadamente iguales. Karnaukhov (1967), hizo referencia a la necesidad de realizar un análisis combinado de la estructura porosa de catalizadores. Baktra y Dullicn (1970), hacen referencia a una gran cantidad de estudios relacionados con la determinación de la estructura porosa.

Uno de los avances logrados de mayor importancia hacia el entendimiento del flujo y la difusión a través de estructuras porosas, fué el desarrollo fundamentado teóricamente de una relación para la difusión simultáneamente con flujo de gases a través de tubos rectos cilíndricos que aplica desde presión cero hasta presiones muy altas.

Dos problemas que se presentan dentro de capilares son: (i) el deslizamiento viscoso; y (ii) el deslizamiento difusivo.

Fenomenológicamente hablando, deslizamiento viscoso se denomina al-hecho de que en la gráfica gasto volumétrico vs. presión media, la ordenada al origen no sea cero, sino que exista un valor positivo del gasto volumétrico a presión media cero. Para que la ley de Poiseuille se ajuste a la evidencia experimental, se tiene que añadir el término de flujo deslizante que toma el valor de la ordenada al origen. Por otra parte, cuando se difunden gases sin la existencia de gradientes de presión hidrodinámicos, hay un flujo de masa neto relativo hacia las paredes del capilar, excepto cuando los dos gases tienen el mismo peso molecular, a este flujo se le denomina deslizamiento difusivo.

Maidanik (1960), desarrolló una teoría semiempírica para el flujo de fluidos a través de capilares, lechos polvosos y medios porosos. Esta teoría establece el enlace entre el régimen hidrodinámico y el difusivo. Además de depender de los factores usuales, el flujo depende de la transferencia de momentum entre las moléculas del fluido y la superficie de la muestra. Las moléculas que chocan con la pared, sobre una base estadística, pueden dividirse en dos fracciones: la primera fracción consiste en las moléculas que se difunden arrastrándose en la pared; la segunda fracción consta de aquellas moléculas que se reflejan especularmente. Maidanik, supuso que los distintos tipos de colisión (molécula-molécula; molécula-superficie) eran independientes entre sí e independientes del momentum.

Wicke y Hugo (1961), proporcionaron una expresión para el deslizamiento difusivo y usaron la ecuación para interpretar los resultados experimentales de la contradifusión de dos gases a través de vidrio desmenuzado.

El modelo de "gas polvoso".

Eva ns y colaboradores (1961), propusieron un modelo especial de un medio poroso consistente de una colección de partículas de polvo distribuidas uniformemente y restringidas a encontrarse en estado estacionario. Estas partículas se tratan como "moléculas" gigantes, las cuales no son más que un componente más en una mezcla multicomponente. - Deryagin y Bakanov (1957), habían propuesto previamente este modelo, y además habían mostrado que se presenta un mínimo en la curva de permeabilidad contra presión promedio para cuerpos extremadamente porosos.

Modelos de microporos y macroporos cilíndricos rectos.

Este modelo también conocido como el modelo de Wakao y Smith (1962), consiste en visualizar al medio poroso como macroporos en serie, microporos en serie y una combinación en serie de microporos y macroporos. Ellos encontraron que la velocidad total de difusión es la suma de las contribuciones de los tres constituyentes.

Robertson y Smith (1963), utilizaron un modelo consistente en una serie de microporos de forma cilíndrica y recta, y una serie de macroporos, ningún microporo se encuentra en paralelo con los macroporos.

Henry et al. (1967), verificaron las predicciones de Wakao y Smith sobre un rango amplio de presiones y encontraron que eran correctas. Cunningham y Geankoplis (1968), mantuvieron constante la estructura microporosa, en sus experimentos, y variaron en un amplio rango el radio del macroporo. Con esto derivaron nuevas ecuaciones para la estructura porosa con diversos tamaños de macroporos y de microporos, logrando un buen ajuste de los datos experimentales.

Modelos consistentes de un haz de tubos cilíndricos o capilares.

Hewitt (1966), reportó un modelo de estructura porosa consistente de un gran número de capilares de diámetro fijo que pasan a través del medio en una trayectoria tortuosa, de forma que la longitud de la trayectoria real es χ_e , en una distancia χ a través del medio. La relación χ_e/χ se denomina tortuosidad. Para éste modelo:

$$\psi_{CR} = 1.14 K_o^2/B_o \quad (3.15)$$

donde los tres parámetros pueden determinarse experimentalmente, ψ_{CR} es una constante menor a la unidad y es la relación de los coeficientes de difusión gaseosa; B_0 es la permeabilidad y K_0 representa el efecto de deslizamiento viscoso. En el plano experimental se encontró que ψ_{CR} era cinco veces menor que lo predicho por el modelo y ello implica que el modelo es totalmente erróneo. Hewitt planteó que el modelo podía mejorarse si se tomaba en cuenta la distribución de tamaños de poro.

Schlosser (1968), desarrolló un modelo de capilares de diámetros diferentes. Este modelo predice el flujo difusivo y molecular por un lado y el flujo viscoso y deslizante por el otro. El método es recomendable para obtener la distribución de tamaños de poro.

Nicholson y Petropoulos (1968), usaron un modelo de poro consistente de un haz de tubos cilíndricos, cada uno de los cuales se construye de una serie de secciones con radios seleccionados de una función de distribución.

Modelos consistentes de secciones convergentes-divergentes en serie.

Houpeurt (1959), señaló que la estructura porosa consiste de secciones convergentes-divergentes en serie. Obsérvese la figura 3.1. De esto se encuentra que la mayor parte de la caída de presión se debe a las pérdidas de energía cinética que se disipa a causa de variaciones repentinas en las secciones transversales de los poros.

Lo anterior concuerda con los resultados calculados por Peterson (1958), quien demostró que en el caso de la difusión, la estructura porosa convergente-divergente da origen a una tortuosidad efectiva.

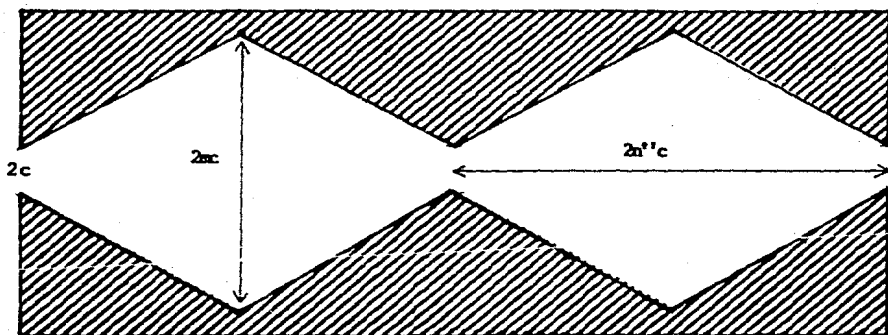


Fig. 3.1 Modelo de poro con "placas de orificio" periódicas.
La sección transversal varía desde la angostura c
hasta los alargamientos mc .

Foster y Butt (1966), desarrollaron un modelo computacional para la estructura de materiales porosos, se supusieron dos arreglos principales de poros: (i) centralmente convergentes; (ii) centralmente divergentes. Los dos se interconectan a intervalos específicos. Suponiendo una cantidad adecuada de mezclado puede ajustarse el modelo a resultados experimentales.

Se ha hecho énfasis en un gran número de artículos a la relación entre la estructura porosa y el transporte de masa a través del medio poroso. Turner (1959) propuso un método de respuesta de frecuencias para el análisis de la estructura física de un lecho empacado o un sólido poroso. Wyllie y Gregory (1955), probaron la conocida ecuación de Kozeny-Carman para el caso de agregados no consolidados compuestos por partículas, y encontraron que el factor de forma parecía estar entre 2 y 3 como aseguraba Carman. Marshall (1958), utilizó consideraciones probabilísticas para desarrollar una serie para la permeabilidad en términos de los radios medios de los poros en cada una de las n fracciones iguales del espacio total del poro. Barrer y Gabor (1959), describieron una representación de cuatro parámetros de las propiedades de transporte másico de materiales porosos. A diferencia de otros autores, permitieron que se diera la difusión superficial o flujo superficial, a partir de la difusión volumétrica. Grubner (1960), señaló la existencia de una buena concordancia entre las predicciones del método de flujo de gas estacionario y la información estructural de otros métodos.

Greenberg y Weger (1962), obtuvieron una buena correlación entre los diámetros de sección transversal medios de mediciones por porosime-

tría de mercurio y las permeabilidades observadas experimentalmente. Johnson y Stewart (1965), predijeron coeficientes de difusión efectiva con casi la misma exactitud de los datos de distribución de tamaño de poro. Pope (1968), midió el flujo molecular en fase gaseosa a través de un medio poroso de estructura conocida que contenía moléculas adsorbidas de un gas diferente. Las permeabilidades observadas dependen marcadamente de la concentración de adsorbato. Esto lo explica mediante el bloqueo de los poros que lleva a cabo el adsorbato. Ergun y Owen (1957), determinaron las densidades aerodinámicas mediante el modelo de flujo gaseoso. El cambio en la densidad de la partícula podría relacionarse con la distribución de tamaño de poro.

Barner (1963), publicó una revisión en la que se da gran importancia a la difusión superficial. Además en su opinión, el método físicamente más satisfactorio de análisis de fluxes superficiales es aquél que está en términos de una trayectoria aleatoria.

Capilaridad y estructura de poro.

Además de los estudios por sorción de vapor, uno de los métodos más populares en el análisis de la estructura de poro es la porosimetría por intrusión de mercurio. Esta técnica se basa en los principios de capilaridad. La base de la capilaridad es el hecho de que en el equilibrio, la energía libre superficial es mínima. Una de las formas en que se expresa ésta es la ecuación de Laplace:

$$P_c = \sigma_s (1/r_1 + 1/r_2) \quad (3.16)$$

donde P_c es la presión capilar, σ_s es la tensión superficial y r_1 y r_2 son los dos radios de curvatura principales de la superficie en cual-

quier punto. El hecho de que la media armónica de los dos radios de curvatura principales sea la misma en todos los puntos es una consecuencia del hecho de que el área superficial sea mínima. Todos los métodos que hacen uso de la presión capilar relacionados con la determinación de estructura de poros se basan en la aseveración de que la media armónica de los principales radios de curvatura de una superficie líquida pueden relacionarse en alguna forma al radio del poro. Esta relación es muy difícil de establecer si no es para el caso de una forma geométrica muy sencilla de poro. Para el caso de capilares cilíndricos rectos la ecuación de Laplace adopta la siguiente forma:

$$P_c = 2 \sigma_s \cos \theta_{m/r} \quad (3.17)$$

donde r es el radio del tubo capilar y θ_m es el ángulo de contacto de mojado. Esta ecuación se ha empleado universalmente para determinar distribuciones de tamaño de poro a partir de mediciones de presión capilar.

Sin embargo, el radio calculado por éste método puede tomarse de una manera más adecuada como un "radio de poro equivalente", ya que es muy irreal que los poros sean de la forma que el modelo lo requiere. El radio de poro equivalente indicaría el radio capilar cilíndrico recto que daría la misma presión capilar que se midió. Dado que una gran variedad de formas de poro darán la misma presión capilar, resulta que las dimensiones capilares calculadas por éste método son mas bien cualitativas.

Srieder (1971), formula una teoría de trayectoria libre media

de moléculas marcadas o de autodifusión, para lo cual se basa en dos ecuaciones integrales acopladas. Establece una frontera superior variacional de la velocidad neta de difusión, a partir del hecho de considerar esferas sólidas distribuidas aleatoriamente y superpuestas libremente.

Ruckenstein et al., (1971), proponen un modelo de estructura bidispersa para estudiar la difusión transiente dentro de sistemas porosos, consistentes de pequeñas partículas esféricas. Sus resultados de velocidades de sorción dentro de resinas de intercambio iónico obtenidos experimentalmente los comparan con la expresión analítica propuesta. Se basaron en resultados experimentales obtenidos previamente por Kühn y Kunin (1967).

Brown (1972), hace una comparación de los criterios de prueba de la ausencia de la difusión intrapartícula de sistemas porosos ramificados. Los criterios que revisa son el Weisz (1954) y Bischoff (1967), el Hudgins (1968), y el Stewart y Villadsen (1969). Además deriva dos límites superiores para el cociente del módulo de Thiele del sistema secundario entre el del sistema primario. Muchos de los estudios realizados con medios porosos dentro de la Ingeniería Química en los años recientes se han dedicado principalmente a los catalizadores porosos.

Hesse y Koder (1973) desarrollan una ecuación para difusión multicomponente en medios porosos que se deriva a partir del modelo pseudo-capilar o del modelo de gas polvo. El que basen su desarrollo en alguno de esos modelos les da cierta validez pero no la prueban experimentalmente. Wakao (1974), eligió como modelo de poro una red bidimensional de macro y microporos en forma de parejas con lo cual determinó experimentalmente la difusividad de sistemas inertes en estado transiente.

Encontró que los valores de la difusividad coincidían con los del estado estacionario para los sistemas analizados; reportando también el cálculo numérico de su modelo de poro, tanto en un medio inerte como en uno reaccionante de primer orden.

Remick y Geankoplis (1974), confirmaron experimentalmente la aplicabilidad de la teoría de la región de transición a difusión multicomponente utilizando como sistema un haz de capilares.

Dentro del análisis de la difusión en zeolitas sintéticas, existen tres casos límite: control externo, control en el microporo y control en el macroporo. El caso de control externo lo presentaron Zriebelet al., (1972), en tanto que el control de microporo lo estudiaron Garg y Ruthven (1974), mismos que (1974) estudiaron el control en el macroporo, que antes habían tratado ligeramente Carter y Husain (1972).

Marivoet et al., (1974), presentan un máximo en el perfil de velocidades de un lecho cilíndrico empacado, además establecen que se debe presentar un máximo en el perfil de porosidad y plantean la solución analítica de su problema cuando existen perfiles de temperatura.

Patel (1974) desarrolló el modelo de microporo y macroporo paralelos donde hace el intento de incorporar en un solo modelo, las mejores suposiciones del modelo de trayectoria paralela (Jhonson y Stewart, 1965) y del tratamiento convergente-divergente de la red porosa (Foster y Butt, 1966). Se considera que los microporos y macroporos se encuentran en paralelo, con dimensiones individuales de poro dentro de ambas estructuras arregladas en serie a la manera del modelo convergente-divergente. Este modelo aplica un valor de tortuosidad para evaluar las propiedades de la estructura dependiendo de la dimensión del poro. Patel y Butt (1976) aplican los modelos desarrollados en la difusión multicomponente dentro de los poros catalíticos. Construyeron estructu-

ras porosas para determinar la aplicabilidad de los modelos, sus comparaciones, sin embargo, éstas se hacen para mezclas binarias debido a que carecen de datos para mezclas multicomponentes. Plantean modelos de poros cuando se trata de la determinación del flux de una mezcla multicomponente a través de ellos. Encontraron que el modelo de gas-polvo era el que tenía mayor aplicabilidad.

Ma y Ho (1974) desarrollaron un modelo matemático para explicar sus resultados experimentales de difusión en zeolitas sintéticas donde suponían esferas de tamaño uniforme las cuales formaban un empaque que originaba un sólido homogéneo, presentándose difusión dentro del mismo que obedece la ley de Fick, tanto en los microporos como en los macroporos. La isoterma de adsorción que eligieron fué lineal. Su sistema se encontraba a presión constante. Con estas restricciones y características calcularon el coeficiente de difusión en los macroporos, fenómenos que ocurrían en la región de Knudsen.

Ma y Lee (1976), presentaron un nuevo modelo diciendo que tanto el de Ma y Ho, como el de Furusawa y Smith (1973), conducían a resultados erróneos debido a que no interpretaban correctamente el coeficiente efectivo de difusión calculado. El modelo Ma-Lee es aplicable a la difusión transiente desde un recipiente perfectamente mezclado a un sólido consistente de macro y microporos. Las suposiciones son las mismas que las de Ma y Ho (1974), pero este nuevo modelo involucra una condición a la frontera dependiente del tiempo. Verifican el modelo y su validez comparando los valores calculados con él contra datos experimentales reportados; además, el modelo puede reducirse a modelos más simples realizando las simplificaciones adecuadas. Washi y Gunn (1977) realizaron una caracterización de un lecho de sólidos porosos por medio de

la inyección de gas trazador a través del lecho midiendo la respuesta pulsante y ajustaron los parámetros necesarios dentro de las ecuaciones transformadas de Fourier y Laplace, las cuales se emplearon para explicar la variación de las propiedades a través del lecho. Krishna (1977) desarrolló un modelo matricial para explicar la difusión gaseosa multi-componente dentro de sólidos porosos cuando se está dentro de la región de transición; el método evalúa las velocidades de transferencia a régimen permanente. Las ecuaciones que forman las matrices son las ecuaciones extendidas de Stefan-Maxwell y con ello se obtiene una solución analítica general. Para obtener una solución particular se realiza un procedimiento iterativo ya que no es posible obtener una solución directa. Yang et al. (1977) desarrollaron una técnica transiente para la medición de los coeficientes de difusión dentro de sólidos porosos, avalando su técnica con resultados experimentales y comparándola con la desarrollada anteriormente por Gorring y de Rosset (1964).

Lee (1978) invierte analíticamente la ecuación que anteriormente Ma y Lee (1976) habían dejado planteada, pero no hace ningún análisis ulterior.

Ho y Strieder (1979) consideran en forma rigurosa los efectos de la tortuosidad y los introducen explícitamente en la función de prueba que utilizan en la derivación de una expansión asintótica del coeficiente efectivo de difusión en la región de Knudsen. El modelo poroso que utilizan es el propuesto por Strieder (1971). Dos modelos de poro que son modificación de modelos propuestos anteriormente son el de Dullien (1975) y el de Neal y Nader (1976).

Haynes y Brown (1971) mostraron que las irregularidades del poro podían convertirse en un factor importante para predecir las velocidades

de transporte, sin embargo, también mostraron que las irregularidades - del poro no interferían cuando se predecían velocidades de difusión a una presión dada, tomando como referencia las mediciones hechas a otra presión.

Adair et al. (1972), mostraron que ocasionalmente se observan secciones transversales circulares en los poros, pero Dullien y Mehta (1972) y Eklund (1976), encontraron que la mayoría de los materiales porosos contenían secciones transversales de forma muy irregular.

Omata y Brown (1972), parecen haber demostrado que las leyes que rigen el flujo molecular, la difusión molecular, y las regiones de transición y de Knudsen, aplican hasta un límite inferior de radio de partículas de 50 Å. Stoll y Brown (1974) y Spencer y Brown (1975), mostraron que en ocasiones no se alcanza dicho límite.

Eldridge y Brown (1976), demostraron que no importando la forma de la sección transversal del poro, puede utilizarse la ecuación de Knudsen para describir el fenómeno sin que esto represente serios problemas. Además, si el efecto de las intersecciones entre los poros es aproximadamente el mismo para la difusión de Knudsen y la molecular, parece razonable suponer que entonces puede emplearse el mismo factor de tortuosidad para ambas.

Lee y Ruthven (1979), hacen una revisión de los principales estudios hechos con respecto a la cinética de sorción en tamices moleculares biporosos durante los últimos años y plantean que todos ellos hacen uso de isothermas lineales, por lo cual, introducen una isoterma rectangular en su modelo, para representar una isoterma no lineal, que sin embargo resulta la más adecuada para el tratamiento matemático. Para ello consideran una tableta esférica macroporosa ideal, dentro de un ensamble de pequeñas partículas microporosas. Se supone que el transporte dentro de ambas estructuras ocurre por difusión fickiana independien-

te de la concentración. Se considera un sistema isotérmico donde se desprecia la transferencia de masa externa. Aunque el modelo involucra muchas aproximaciones, sienta bases adecuadas para la interpretación de las curvas de retención teóricas para sistemas con isoterms de equilibrio no lineales que permiten el tratamiento matemático. La comparación de las curvas de Lee y Ruthven, con las de los tratamientos que ocuparon isoterms lineales, da una idea de los probables efectos que tenga la no linealidad de la isoterma de sorción sobre los sistemas reales.

Lehner (1979), aplica el método de promedio espacial para derivar una forma macroscópica de la ley de Fick que describa la difusión no estacionaria a través de un medio poroso rígido. Para este método se postula que el medio poroso es intrínsecamente desordenado, y estadísticamente homogéneo. Las variables de campo relevantes pueden entonces considerarse como funciones aleatorias estacionarias de la posición sobre distancias $\ell \gg d$, donde d es el tamaño del poro promedio y ℓ es pequeño comparado con el tamaño del cuerpo poroso en consideración. Sin embargo, se tiene la dificultad de expresar en términos de cantidades macroscópicamente ciertas integrales de superficie que se extiende en las fronteras de la fase poseedora de la geometría aleatoria. Para el caso del transporte difusivo, Whitaker (1967), encontró el primer ejemplo de este tipo de integral con el "vector de tortuosidad", que más tarde Gray (1975), definiría en forma más adecuada. Este vector involucra la obstrucción geométrica a la difusión debida a la forma de los poros. Aún no se ha encontrado una caracterización fenomenológica adecuada a la tortuosidad en términos de cantidades medibles macroscó-

picamente, ni aún para el caso en que no existe transporte convectivo. Esto implica, sin embargo, que la forma macroscópica de la ley de Fick la cual se supone frecuentemente en formulaciones matemáticas de transporte difusivo a través de medios porosos, según Lehner, carece de bases firmes. Además, se establece una forma de la ley de Fick con ayuda de técnicas de promedio, para una cierta clase de procesos de difusión transiente en medios porosos. Considera para ello, un medio poroso rígido, estadísticamente homogéneo y supone que los poros están saturados con una solución diluida de especies químicas en el proceso de flujo difusivo.

Ilo y Strieder (1982), establecen que la difusión en huecos que se presenta en las regiones de transición y de Knudsen, pueden visualizarse correctamente mediante el uso de una teoría cinética de las colisiones molécula-molécula del gas en el hueco, que trate el movimiento molecular en términos de trayectorias libres discretas pared a pared, pared a molécula y molécula a molécula, que se presentan dentro de la estructura porosa local. En suma la formulación debe incluir los procesos de difusión simultánea a lo largo de las superficies de poro. Ilo y Strieder (1982), reportan los cálculos numéricos de las integrales variacionales que confirman que la sencilla relación obtenida por ellos es una expresión exacta de la ecuación variacional de la difusividad efectiva para baja porosidad y cualquier número de Knudsen y no sólo para números pequeños de Knudsen como ocurría en la expresión asintótica (Ilo y Strieder, 1979). Los valores de la difusividad efectiva variacional nos dan un medio para examinar ciertas suposiciones realizadas usualmente en el modelado de la difusión superficial y la difusión gaseosa en huecos dentro de un medio poroso. Este es el uso del modelo fickiano

para la difusión en huecos cuando se estudia la interacción de los procesos de difusión superficial y en huecos aunque los datos que los acompañen estén en la región de Knudsen y en la de transición, y la contribución de ambos sea puramente aditiva. Finalmente se obtiene el número límite de Knudsen donde no se presentan colisiones molécula-molécula. Las difusividades efectivas, que no son restringidas por las limitaciones del modelo de trayectoria libre media, representan en este límite una solución variacional rigurosa de la ecuación de transporte completa de Boltzmann en los poros con difusión superficial fickiana simultánea sobre las paredes de los poros. Las difusividades efectivas variacionales en el límite de Knudsen son un mejoramiento significativo a los datos de Strieder y Shiau (1975).

Klavetter et al. (1982), intruducen una modificación al modelo de gas polvo de Evans et al., (1961). Para ello, se basan en las desviaciones encontradas en dicho modelo por ciertos investigadores (Omata y Brown, 1972; Abed y Rinker, 1974; Chen, 1976), en estructuras bimodales. Estas desviaciones indican que la no uniformidad de las estructuras porosas pueden volver inadecuada la utilización del modelo de gas-polvo en medios bimodales. Klavetter et al., presentan sus resultados teóricos en forma de un modelo simplificado de gas-polvo en medios heteroporosos, y comparan sus resultados con los obtenidos por el modelo original que describe medios homoporosos. Parten para ello de una expresión para el coeficiente de transporte promedio dentro de una serie de poros cilíndricos paralelos, cada uno de los cuales tiene la misma longitud pero diferente diámetro y que fué desarrollado por Wendt et al. (1976). Una forma más adecuada la dá Chen (1976) como:

$$\tau_{\text{prom.}} = \frac{\sum_{R=0}^{\infty} (\tau(R)V(R))}{\sum_{R=0}^{\infty} V(R)} \quad (3.18)$$

donde $\tau(r)$ es el coeficiente de transporte en los poros con radio r y $V(r)$ es el volumen porcentual de poros con radio r . Debido a que los poros generalmente no son paralelos, $\tau(r)$ será una función de los factores de tortuosidad, por lo cual una mejor forma de expresar $\tau(r)$ es:

$$\tau_{\text{prom}} = \frac{\int_{R=0}^{\infty} (\tau(r)V(r)\Delta(r))}{\int_{R=0}^{\infty} (V(r)\Delta(r))} \quad (3.19)$$

donde:

$$\Delta(r) = 1 / \frac{2}{r}(r) \quad (3.20)$$

En una estructura porosa real, los poros más pequeños son generalmente más tortuosos que los más grandes y esto se relaciona con el hecho de que los poros más pequeños, tienen generalmente una mayor relación longitud a diámetro que los poros mayores, implicando que el factor de tortuosidad promedio de poros más pequeños es más grande que el de los más grandes. La forma de $\Delta(r)$ se espera que sea exponencial y debe diferir para los distintos medios heteroporosos. Klavetter et al. postulan que la siguiente expresión relaciona $\Delta(r)$ con el tamaño de poro:

$$\Delta(r) = 1 - \exp(-\sigma_r r) \quad (3.21)$$

la cual satisface cualitativamente la forma esperada. De esto, se encuentra que la forma de $\Delta(r)$ está determinada por el parámetro característico σ_r de la estructura porosa, el cual puede determinarse ajustando las predicciones teóricas del modelo de gas polvo modificado con los datos experimentales obtenidos para un medio heteroporoso dado. Klavetter et al. proponen los siguientes factores de corrección para el flujo difusivo y el flujo deslizante de los componentes A y B de una mezcla binaria y para los flujos totales:

$$\phi_D = \phi_{DA} = \phi_{DB} = \left(\sum_{r=0}^{\infty} Q_{DA}^i(r) V(r) \Delta(r) \right) / Q_{DA}^i(r_m) \sum_{r=0}^{\infty} V(r) \Delta(r) \quad (3.22)$$

$$\phi_{SA} = \sum_{r=0}^{\infty} Q_{SA}^i(r) V(r) \Delta(r) / Q_{SA}^i(r_m) \sum_{r=0}^{\infty} V(r) \Delta(r) \quad (3.23)$$

$$\phi_{SB} = \sum_{r=0}^{\infty} Q_{SB}^i(r) V(r) \Delta(r) / Q_{SB}^i(r_m) \sum_{r=0}^{\infty} V(r) \Delta(r) \quad (3.24)$$

donde el apóstrofo indica poro cilíndrico y r_m es el radio de poro medio del volumen efectivo dado por la expresión:

$$r_m = \frac{\sum_{r=0}^{\infty} r V(r)}{\sum_{r=0}^{\infty} V(r)} \quad (3.25)$$

donde los coeficientes de transporte de poros cilíndricos tienen la siguiente forma:

$$Q_{DA}^i(r) = D_{KA} D_{AB} / (D_{AB} + PD_{KA}) \quad (3.26)$$

$$Q_{SA}^i(r) = (D_{AB} + PD_{KB}) D_{KB} / (D_{AB} + PD_{K_m}) \quad (3.27)$$

$$D_{KA} = (2/3)r(BRT/\pi M_A)^{1/2} \quad (3.28)$$

$$D_{KB} = (2/3)r(BRT/\pi M_B)^{1/2} \quad (3.29)$$

$$D_{K_m} = y_A D_{KB} + y_B D_{KA} \quad (3.30)$$

Con todo lo anterior, la ecuación de gas polvo modificado para un componente A en una mezcla binaria queda:

$$N_A = -\phi_D Q_{DA} (P/RT) \nabla y_A - (\phi_{SA} Q_{SA} + Q_{VA}) (y_A/RT) \nabla P \quad (3.31)$$

donde :

$$Q_{VA} = C_{10} P / \mu \quad (3.32)$$

Para el flujo viscoso no existe corrección dado que sólo un mecanismo gobierna la transferencia de masa de este tipo, de forma que la contribución relativa al flujo viscoso de los poros de un tamaño dado, es la misma en cualquier situación como lo demostró Rothfeld (1961). Los factores de corrección se vuelven la unidad cuando la presión es muy alta o muy baja, dado que en ambos extremos los poros se encuentran en un régimen de transporte sencillo, ya sea de Knudsen o molecular. De ahí que el modelo de Klavetter et al. pueda aplicarse a cualquier medio poroso en cualquier presión extrema. Para valores grandes de α_r la función $\Delta(r)$ se hace casi constante con un valor igual a la unidad, de modo que (3.20) puede dar una buena estimación de los coeficientes de transporte másico promedios y el factor de corrección. El uso que hacen Klavette et al. de la función $\Delta(r)$ es un intento de incorporar en la ecuación de flux másico, el hecho de que en una estructura porosa real, los poros más pequeños son generalmente más tortuosos que los grandes, y de ahí que no todos los poros tengan la misma contribución, en volumen al flux.

El factor de tortuosidad es una medio auxiliar de los efectos de la estructura porosa sobre la difusión en partículas porosas. Cuando los tamaños de poro son lo suficientemente pequeños para que la difusión de Knudsen sea significativa y la distribución de volumen de poro es sobre un amplio rango, existe mucha incertidumbre para evaluar la tortuosidad. Wang y Smith, (1983), incluyen la difusión tanto en micro como en macroporos, en vez de suponer que solo una de ellas es importante

como se había hecho antes. Esto ocurre especialmente cuando algunos microporos dentro de la partícula son más grandes, por lo cual es preferible incluir el volumen de poro total para evaluar la tortuosidad. Dentro de la difusión de Knudsen siempre ha existido la duda y el problema del radio del poro que debe emplearse. Wang y Smith, (1983), prueban varios métodos de evaluación de la tortuosidad, incluyendo una nueva aproximación basada en la suma combinada del régimen ordinario y el de Knudsen sobre un volumen de poro total. Para ello utilizan una técnica dinámica desarrollada previamente por Dogu y Smith, (1979).

De acuerdo con Abassi, (1983) los modelos de predicción de transporte de masa en sólidos porosos son poco realistas. Una gran dificultad en la predicción de un modelo exacto reside en la descripción adecuada de estructuras internas demasiado complejas que caracterizan a la mayoría de los sólidos porosos. Los métodos con los que se cuenta experimentalmente para estudiar el transporte de masa no proporcionan suficiente información. Por ejemplo, la porosimetría por penetración de mercurio, la cual se usa comúnmente para determinar la distribución de tamaños de poro es muy independiente de la distribución del tamaño del poro, pero es muy dependiente del modelo empleado. La distribución inferida con esta técnica está sujeta a errores significativos dado que el modelo de haces paralelos simplificado utilizando para interpretar las curvas de penetración del mercurio es completamente irreal (Dullien, 1975). No obstante, en la realidad la distribución de tamaños de poro y la forma en que los poros se interconectan unos con otros juega un papel importante en la velocidad de transferencia de masa. La frecuencia de bordes muertos también afecta fuertemente el transporte de masa a través del espacio del poro. La existencia de cuellos de poro

angostos puede ser un factor clave; estos efectos son más pronunciados en distribuciones bimodales de tamaño de poro, donde el mecanismo de transporte dominante es el régimen de Knudsen en los microporos y el régimen molecular en los macroporos. La necesidad de una representación realista de las características geométricas y topológicas del espacio de poro para evaluar las velocidades de transporte de masa, ha producido una gran variedad de modelos de transporte en medios porosos. Se han utilizado diferentes grados de complejidad para describir la orientación, el tamaño y la interconexión de los poros. Gavalas y Kim, (1981) utilizaron redes capilares para representar la topología del espacio del poro. Aunque trató explícitamente el patrón de red de una manera simplificada, se necesitó una corrección del factor de tortuosidad. Esta corrección se atribuyó a la geometría de los poros individuales y no a las propiedades de interconexión del modelo de red. Con respecto al modelo de Wakao y Smith, (1962) Horak y Schneider, (1971), observaron experimentalmente que la dependencia funcional de la resistencia a la difusión con la porosidad era demasiado simple para que fuera generalmente válida.

Todo lo anterior ha conducido a pensar que el análisis estadístico puede ser de gran ayuda en la obtención de información. Androtsoupoulus y Mann, (1979); Mann et al., (1981); y Mann y Golshan, (1981), han utilizado un modelo estocástico de red porosa bidimensional para interpretar los experimentos de porosimetría con mercurio. Aún cuando su modelo está simplificado, es capaz de describir correctamente el papel crucial de la interconexión del poro sobre la histéresis y el entrampamiento de mercurio en experimentos de porosimetría, así como la interpretación correcta de la distribución de tamaño de poro. Evans et al., (1980), Nalano

y Evans,(1983), y Abassi et al.,(1983), han presentado simulaciones de MonteCarlo del transporte gaseoso en sólidos porosos. Los sólidos porosos se simularon como ensambles de esferas arregladas en el espacio y distribuidas en tamaño en forma aleatoria. Aunque estos modelos representan idealizaciones de los sólidos porosos reales, ilustran, entre otras cosas, dos aspectos importantes del transporte gaseoso en sólidos porosos. Primero que nada, no tiene que recurrirse al factor de tortuosidad, dado que las trayectorias tortuosas se encuentran ya construidas dentro del sólido poroso simulado computacionalmente. Esta es una ventaja importante dado que los factores de tortuosidad utilizados normalmente para predecir coeficientes de difusión efectiva no pueden determinarse mediante argumentos teóricos ya intentados, y en la mayoría de los casos solo puede estimarse deficientemente. En segundo lugar, estos artículos establecen la relación entre la porosidad abierta y total para distintos sólidos porosos simulados, es decir, la fracción de porosidad total que es accesible a la difusión gaseosa. Esta relación engloba la importancia de la conectividad del espacio del poro, la cual usualmente incorpora la existencia de cuellos angostos, bordes muertos, así como la existencia de un valor umbral para el transporte del espacio de poro como lo plantean Nakano y Evans,(1983). Este valor crítico denominado el umbral de tamizado molecular, representa la porosidad mínima requerida para encontrar una trayectoria conectada a través del espacio de poro. Para una evaluación realista de los coeficientes de transporte efectivo se deben incorporar explícitamente en los modelos de poro, las características topológicas básicas del espacio poroso. La teoría de tamizado molecular fué introducida por Broadbent y Hammersley,(1957), e intenta describir por medios estadísticos la morfolo-

logía de medios desordenados aleatoriamente y el transporte dentro de ellos. Por ello, dá una forma natural de evaluar el papel de las interconexiones de poro, los bordes muertos, los cuellos angostos y las trayectorias tortuosas, sobre el coeficiente efectivo de transporte.

Reyes y Jensen (1985), utilizan la teoría de tamizado molecular para establecer la red análoga a la topología del poro, denominada celda o red Bethe, que puede utilizarse para simular el espacio poroso relacionando las propiedades del sólido poroso. Se plantea que utilizando la representación de la red Bethe para el espacio del poro, es posible lograr una evaluación exacta de los coeficientes de transporte efectivo para mezclas binarias. La integración de las relaciones de flux locales sobre el espacio del poro toman en cuenta directamente la existencia de bordes muertos, cuellos angostos y trayectorias tortuosas. El método es fácil de utilizar con distribuciones bimodales de tamaño de poro ó unimodales, sin tener que recurrir al empleo de la tortuosidad. Reyes y Jensen (1985), comparan sus resultados con los de Turkdogan et al., (1970), obtenidos experimentalmente, demostrando que su red funciona. También ajustan adecuadamente los resultados de Wang y Smith (1983), mediante la aproximación por tamizado molecular.

Reyes y Jensen (1985), plantean que el único parámetro necesario es el número de coordinación de la red de Bethe. Este valor puede determinarse a partir de mediciones directas del sólido poroso como lo hacen Pathek et al., (1982), o a partir de estudios de fragmentación como los de Kerstein y Nisjka (1983). Por último Reyes y Jensen plantean que el nivel de perspectiva que se alcanza con su método no puede lograrse con la descripción tradicional del factor de tortuosidad.

NOMENCLATURA CAPITULO IV

A

- A, A' : Constante de atracción, ecuación (4.4).
 A_L' : Constante de atracción de London, ecuación (4.5).
 A_{S-K}' : Constante de atracción de Slater-Kirkwood.
 A_{K-M}' : Constante de atracción de Kirkwood-Müller.
 A_S : Área superficial específica.
 A_i : Constante de la isoterma virial.

B

- B, B' : Constantes de repulsión.

C

- C : : Velocidad de la luz.
 C : Concentración en la fase gaseosa, ecuación (4.16).

E

- E : Campo eléctrico, ecuación (4.11).
 e : : Carga del electrón.

G

- ΔG : Cambio en la energía libre de Gibbs.

H

- H : Constante de la Ley de Henry.

- H' : Constante de la Ley de Henry para el modelo gaseoso ideal.
 ΔH : Cambio en la entalía.
 ΔH_0 : Cambio en la entalpía entre los estados adsorbido y gaseoso.
 h : Constante de Planck, ecuación (4.6).

I

- I_1, I_2 : Potenciales de Ionización.

K

- K : Constante de la isoterma virial.
 K_B : Constante BET para equilibrio de adsorción.
 K_F : Constante de Freundlich .
 K_L : Constante de equilibrio para la isoterma de Langmuir.
 K_V : Constante de Volmer.
 K_W : Constante para la isoterma de Van der Waals.
 k_a : Constante de velocidad de adsorción.
 k_d : Constante de velocidad de desorción.

M

- m : Masa del electrón.

N

- N_1, N_2 :: Número de electrones en la capa externa de los átomos.
 N_0 : Número de Avogadro.
 N_S : Concentración superficial.
 n : Constante de la ecuación de Freundlich.

P

- $P^I - P^{II}$: Diferencia de presión hidrostática.
 P^I : Presión hidrostática en la fase gaseosa.
 P^{II} : Presión hidrostática en la película líquida.
 P_c^{II} : Presión correspondiente a superficie plana.
 P_c : Presión de vapor del líquido para menisco cilíndrico.
 P_{esf} : Presión de vapor del líquido para menisco esférico.
 P_s : Presión de vapor del líquido en superficie plana.

Q

- Q : Carga del cuadrupolo
 $q_e(r,)$: Densidad de carga en el punto $(r,)$.
 q_m : Capacidad del monoestrato.
 q_s : Concentración del sorbato en la saturación.

R

- R : Constante del modelo gaseoso ideal.
 R_{cil} : Radio del menisco cilíndrico.
 R_{esf} : Radio del menisco esférico.
 r : Distancia interpartículas ecuaciones (4.3), (4.4) y (4.9).
 r_{men} : Radio del menisco.
 r_o : Radio medio de Van der Waals.
 r_p : Radio del poro.

S

S_1, S_2 : Curvaturas principales de la superficie del menisco del líquido.

S : Cambio en la entropía para la adsorción.

T

T : Temperatura.

U

U : Energía interna.

U : Cambio en la energía interna.

U_0 : Cambio en la energía interna entre los estados adsorbidos y gaseosos.

V

V_m : Volumen molar del líquido.

W

W_m : Superficie de una molécula de adsorbato en un monoestrato compacto.

X

$\bar{\chi}_1, \bar{\chi}_2$: Susceptibilidades magnéticas de las moléculas 1 y 2.

LETRAS GRIEGAS

α_1, α_2	:	Polarizabilidad de las moléculas 1 y 2.
α'	:	Parámetro de la ecuación (4.35)
α_V	:	Constante de atracción de Van der Waals.
δ	:	Espesor de la capa de adsorción.
ϵ_{12}	:	Energía de interacción de Lennard Jones.
θ	:	Cobertura de las especies.
μ^I, μ^{II}	:	Potenciales químicos de las fases I y II.
μ_D	:	Momento dipolar.
σ_s	:	Tensión superficial.
ρ_s	:	Densidad del sólido.
$\bar{\phi}$:	Energía potencial promedio.
ϕ_p	:	Contribución de polarización a .
ϕ_{μ}	:	Contribución del momento dipolar a .
ϕ_Q	:	Contribución de cuadrupolo a .

CAPITULO IV

ADSORCION

INTRODUCCION

Los procesos heterogéneos que involucran una fase fluida y una sólida invariablemente conllevan fenómenos superficiales. El valor práctico de los procesos superficiales se debe a que las sustancias con superficies desarrolladas se encuentran muy frecuentemente en la naturaleza y puede dárseles una gran aplicación a este tipo de sistemas, por ejemplo en procesos de la industria química, tales como la catálisis heterogénea ó en la separación, purificación y análisis de gases y líquidos.

Si se tiene la superficie de un sólido en contacto con una fase fluida, se puede entender que las interacciones dentro del sólido se encuentran equilibradas. Sin embargo entre el sólido y la fase fluida, las interacciones no están equilibradas y por lo tanto, la superficie del sólido atrae a las moléculas de la fase fluida que está a su alrededor. Como resultado, la concentración de esta sustancia se hace mayor en la superficie que inclusive en la fase fluida. De esta forma, se dice que la sustancia ha sido adsorbida por la superficie del sólido. La sustancia en la cual se produce la adsorción se conoce como adsorbente y la sustancia extraída de la fase fluida, como adsorbato.

La superficie que corresponde a un gramo de adsorbente se llama superficie específica. Los adsorbentes con una gran capacidad de adsorción están asociados con una superficie específica muy grande. La magnitud de la superficie específica de los distintos adsorbatos puede variar considerablemente. Existen cuerpos porosos con superficies específicas desde algunos m^2/g hasta cientos de m^2/g , mientras que la existencia de poros finos en el sólido genera un aumento de la superficie específica, pudiéndose hablar de cientos y hasta miles de m^2/g en materiales tales como el carbón activado, los geles de sílice y las zeolitas. Estos últimos materiales han sido muy favorecidos en la literatura y podría hacerse un tratado sobre los mismos, provocando que un gran número de los estudios de adsorción-desorción se inclinen hacia estos.

Para aclarar un poco más el fenómeno de Adsorción se presenta un tratamiento básico de la misma, sin llegar a tener el carácter de un análisis especializado. Este fenómeno es en sí mismo un proceso fisicoquímico, importante al hablar de sólidos porosos, que se ve involucrado con otros procesos que se analizarán posteriormente.

El tratamiento de este capítulo involucra la adsorción física y química (4.1), el valor característico del calor de adsorción (4.2), la Ley de Henry (4.3), Isoterma de Langmuir (4.4), Isoterma BET (4.5) y el fenómeno de histéresis relacionado con la distribución de porosidad (4.6), como algunos de los puntos más importantes para la comprensión de este fenómeno.

4.1 ADSORCION FISICA Y QUIMICA.

En el tratamiento de la adsorción es útil distinguir entre la adsorción física, que involucra fuerzas intermoleculares y la adsorción química o quimisorción, la cual involucra esencialmente, la formación de un enlace químico entre la molécula de adsorbato y la superficie de adsorbente. Aunque esta distinción es conceptualmente útil existen muchos casos intermedios y no es posible siempre clasificar un sistema particular sin cierta confusión. Las características generales, que distinguen la adsorción física y la quimisorción son:

Tabla 4.1 Adsorción Física y Química.

Adsorción Física	Adsorción Química
Calor de adsorción bajo (<2 o 3 veces el calor latente de vaporización)	Calor de adsorción alto (>2 o 3 veces el calor latente de vaporización)
No específica.	Altamente específica.
Mono o polimolecular.	Solo monomolecularmente.
No existe disociación de especies adsorbidas.	Puede involucrar disociación.
Solo es significativa a temperaturas relativamente bajas.	Posible sobre un rango amplio de temperaturas.
Rápida, no activada, reversible.	Puede ser lenta, activada e irreversible.

Tabla 4.1 Continuación.

Adsorción Física

No existe transferencia de electrones aunque ocurra la polarización del sorbato.

Adsorción Química

Existe transferencia, que tiende a la formación de enlaces entre sorbato y superficie.

El tipo de adsorción que interesa en este capítulo es la adsorción física debido a que se encuentra presente en general en sistemas sólidos porosos asociados a una fase gaseosa, aún para el caso en que no se presente reacción química. En el proceso hay una interacción térmica, siendo el calor de adsorción una medida directa de las fuerzas de enlace entre el sorbato y la superficie. La adsorción física de una fase gaseosa es invariablemente exotérmica como puede mostrarse por un argumento termodinámico sencillo. En vista de que la molécula adsorbida tiene a lo más dos grados de libertad para moverse sobre la superficie y en vista de que la libertad rotacional de la especie adsorbida debe ser siempre menor que en la fase gaseosa de la molécula, el cambio de la entropía en la adsorción ($\Delta S = S_{ads} - S_{gas}$) es necesariamente negativa. Para que pueda ocurrir adsorción significativa, es necesario que ocurra un cambio de energía libre igualmente negativo y, ya que $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, se requiere que ΔH sea negativa, lo que indica adsorción exotérmica. Este argumento es generalmente cierto, también para líquidos, aunque puede ser menos consistente y con posibles excepciones. Un tratamiento más extenso de esta interacción se presenta en la siguiente sección.

4.2 CALOR DE SORCIÓN A COBERTURA BAJA. CALCULO TEORICO.

Cuando la cobertura es baja pueden despreciarse las interacciones entre las moléculas adsorbidas. Bajo esas condiciones se puede establecer una relación simple entre la energía potencial promedio ($\bar{\phi}$) y el calor de sorción la cual puede derivarse como sigue:

$$\begin{array}{l} \text{Calor de} \\ \text{sorción} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Entalpía molar} \\ \text{del sorbato en} \\ \text{la fase gaseosa} \end{array} - \begin{array}{l} \text{Entalpía parcial} \\ \text{molar de la fase} \\ \text{adsorbida} \end{array} \quad (4.1)$$

$$(-\Delta H_o) = U_g + RT - U_s - \bar{\phi} \quad (4.1)$$

en la que la diferencia de energía cinética entre una molécula de sorbato en los estados gaseoso y adsorbido es $U_g - U_s$. En la mayoría de los casos, de acuerdo a la literatura, puede usarse la aproximación $\Delta H_o = \bar{\phi}$.

El valor de $\bar{\phi}$ en estas ecuaciones debe ser realmente el valor promedio de ϕ , calculado por integración de todas las posiciones posibles de la molécula de sorbato, ponderadas de acuerdo a un factor de Boltzman. En la práctica, excepto para temperaturas muy altas, las moléculas se encuentran para la mayor parte localizadas cerca del potencial mínimo de tal forma que se considera una buena aproximación tomar:

$$\Delta H_o = \phi_{\min} = \bar{\phi} \quad (4.2)$$

Para adsorbentes no polares, en los cuales, la contribución de la polarización es despreciable, el calor de adsorción puede calcularse suponiendo las contribuciones de dispersión y repulsión para cada átomo

en el adsorbente. Las constantes de repulsión pueden estimarse directamente de los parámetros de Lennard-Jones, resultando la expresión para el potencial en la forma:

$$\phi = 4\epsilon_{12} (\sigma_{12}/r)^{12} - (\sigma_{12}/r)^6 \quad (4.3)$$

Estos parámetros son estimados para una molécula de sorbato y un átomo aislado del adsorbente de la misma manera en que se hace para dos moléculas gaseosas.

Esta expresión maneja el término de atracción con el exponente a la sexta y el de repulsión con un orden 12.

Para el caso de moléculas grandes se usan las constantes de atracción y repulsión A' y B' empíricas, de donde:

$$\phi = -A' / r^6 + B' / r^{12} \quad (4.4)$$

Existen tres expresiones comúnmente usadas para la estimación de la constante atractiva (A'). Estas son:

London

$$A'_L = 3/2 \alpha_1 \alpha_2 I \quad I^{-1} = I_1^{-1} + I_2^{-1} \quad (4.5)$$

Slater-Kirkwood

$$A'_{S-K} = (3eh/4\pi m^{1/2}) (\alpha_1 \alpha_2 / ((\alpha_1/N_1)^{1/2} + (\alpha_2/N_2)^{1/2})) \quad (4.6)$$

Kirkwood-Müller

$$A'_{K-M} = 6m c^2 \alpha_1 \alpha_2 / ((\alpha_1/\bar{X}_1) + (\alpha_2/\bar{X}_2)) \quad (4.7)$$

en donde c es la velocidad de la luz, e y m son la carga y la masa del electrón, respectivamente; h es la constante de Planck, I_1 es la

constante de ionización, α_i la polarizabilidad, \bar{X}_i la susceptibilidad magnética y N_i es el número de electrones en la última capa de la molécula i . Además:

$$B' = A' r_o^6 / 2 \quad (4.8)$$

en la que r_o se hace igual al radio medio de Van der Waals determinado a partir del volumen de Van der Waals. (b_v).

De estas expresiones se puede escribir:

$$\phi = - A' (1 / r^6 - r_o^6 / 2r^{12}) \quad (4.9)$$

Desafortunadamente los valores calculados de A' con las ecuaciones (4.5), (4.6) y (4.7) difieren entre sí; por lo cual se siguen usando de manera indistinta, sin que haya fundamento en la elección de una en particular.

Para calcular el perfil del potencial (ϕ vs. r) se considera una molécula localizada a una distancia r desde la superficie y la contribución al potencial dada por cada átomo en el sólido está dada por las ecuaciones (4.3) ó (4.9).

El perfil mostrará un mínimo a una distancia desde la superficie que es menor que r_o ó O_o y el valor del potencial a esta distancia mínima es una buena aproximación a la entalpía de adsorción dada por la ecuación (4.3).

Si se desea profundizar un poco más en la forma en que puede evaluarse la curva de energía potencial se puede consultar a Guerasimov (1977) y Ruthven (1985).

Es importante indicar que para adsorbentes del tipo de las zeolitas, donde se vuelven importantes las interacciones debidas a las redes

y al campo eléctrico de la superficie, existen adiciones a la contribución de ϕ en la polarización (ϕ_p), dipolo (ϕ_D), cuadrupolo (ϕ_Q) e interacciones sorbato-sorbato (ϕ_s), además de las ya conocidas de atracción (disipación, $\phi_D = \phi_A = -A/r^6$), y de repulsión ($\phi_r = B/r^{12}$), por lo que :

$$\phi = \phi_D + \phi_r + \phi_p + \phi_{\mu_D} + \phi_Q + \phi_s \quad (4.10)$$

en donde :

$$\phi_p = -\frac{1}{2} \alpha E^2 \quad (4.11)$$

$$\phi_{\mu_D} = -\mu_D E \quad (4.12)$$

$$\phi_Q = \frac{1}{2} Q \frac{\partial E}{\partial r} \quad (4.13)$$

siendo E el campo eléctrico, α la polarizabilidad y Q queda definido como :

$$Q = i/2 \int q_e(r_1, \theta) (3 \cos^2 \theta - 1) r_1^3 dV \quad (4.14)$$

en la que $q_e(r_1, \theta)$ es la densidad de carga en el punto (r_1, θ) , con el origen en el centro de la molécula, llevando a cabo la integración sobre el rango entero del volumen de la molécula.

Por último se puede ver el texto de Guerasimov, 1977 que las energías potenciales de adsorción de las moléculas complejas no polares, se pueden calcular como la suma de las energías potenciales de adsorción de sus eslabones (por ejemplo Cl₂, CH₄ en algunos alcanos de cadena larga), por lo que aquí se puede ver un tratamiento más extensivo del problema.

4.3 ISOTERMAS DE ADSORCION; LEY DE HENRY.

El conocimiento del equilibrio fluido-sólido es sin duda de gran importancia en la adsorción para los procesos heterogéneos. Por lo tanto, el equilibrio en la adsorción se vuelve importante desde el momento en que se puede conocer la cantidad de sorbato en la superficie del adsorbente a una concentración dada en la fase fluida.

La más sencilla de estas relaciones es la conocida como Ley de Henry, por la analogía con la conducta del equilibrio de soluciones de gases en líquidos, y la constante de proporcionalidad la cual es simplemente la constante de equilibrio de adsorción y es referida como la constante de Henry (H). La expresión es :

$$q = H c \quad \text{ó} \quad q = H' p \quad (4.15)$$

en la que q y C están expresadas como moléculas o moles por unidad de volumen en la fase adsorbida y fluida respectivamente, $H' = H/RT$, con el uso del modelo del gas ideal. Es importante aclarar que esto solo sucede a pequeños valores de la concentración q .

Tomando en cuenta la concentración superficial n_s y el área superficial expresada en volumen, \mathcal{A} , se obtiene :

$$n_s = HC/\mathcal{A} = H'P\mathcal{A} \quad (4.16)$$

en la que :

$$\mathcal{A} = \rho_s A_s$$

siendo ρ_s la densidad del sólido (g/cm^3) y A_s el área superficial específica (cm^2/g) del mismo.

Otro parámetro muy utilizado para acotar los valores de la adsorción es θ , que se conoce como el grado de cobertura (o cobertura) de la superficie por el adsorbato, es decir es la fracción de espacios ocupados por el adsorbato con respecto a la concentración de saturación,

esto es :

$$\theta = q/q_s = HC/q_s = Hp/q_s RT = H'P/q_s \quad (4.18)$$

Las ecuaciones 4.15 y 4.18 son dos formas establecidas de la isoterma de la ley de Henry. Como puede verse, θ , se acota entre 0 y 1. Así mismo la constante de la ley de Henry puede obtenerse a partir de datos de q vs. p ó θ vs. p por ejemplo con la ecuación (4.15), la pendiente $H = dq/dp$ de la gráfica de q vs. p se obtiene el valor de la constante de Henry a concentraciones bajas.

La constante de la Ley de Henry varía con la temperatura de acuerdo a la ecuación de Van't Hoff.

$$d \ln H'/dT = \Delta H_o/RT^2 \quad \text{ó} \quad d \ln H/dT = \Delta U_o/RT^2 \quad (4.19)$$

en la cual ΔH_o y ΔU_o representan las diferencias de entalpía y energía interna entre los estados adsorbidos y gaseoso. Despreciando las variaciones de la capacidad calorífica entre las fases, la ecuación 4.19 puede integrarse para obtener :

$$H' = H'_o \exp (-\Delta H_o/RT) \quad (4.20a)$$

$$H = H_o \exp (-\Delta U_o/RT) \quad (4.20b)$$

De acuerdo con estas ecuaciones una gráfica de $\ln H$ vs. $1/T$ debe ser esencialmente lineal con respecto a la temperatura y esto está de acuerdo con los datos experimentales para Xe, Kr, Ar, N_2 y O_2 en zeolitas tipo 4A y 5A, como puede encontrarse en Ruthven y Derrah (1975) o en Ruthven (1985).

Adsorción mono y polimolecular.

Brunauer et al. (1940) clasificaron las isotermas de adsorción física en cinco clases, como se ilustra en la figura 4.1. Las isotermas para adsorbentes en los cuales el tamaño de poro es sólo un poco mayor que el diámetro molecular del adsorbente son normalmente del tipo I. Esto es debido a que en tales adsorbentes existe un límite de saturación definido, correspondiente al llenado total de los microporos. Ocasionalmente, cuando son grandes los efectos de atracción intermolecular se presenta una isoterma del tipo V, como por ejemplo, la sorción del vapor de fósforo en zeolitas NaX. Una isoterma del tipo IV sugiere la formación de dos capas superficiales, ambas sobre una superficie plana o sobre la pared de un poro con mayor anchura que el diámetro molecular del adsorbato. Las isotermas del tipo II y III se observan generalmente solo en adsorbentes en los cuales existe un amplio rango de diámetros de poro. En tales sistemas existe una tendencia de la adsorción monomolecular a la polimolecular y de esta a la condensación dentro del capilar, la cual incrementa la capacidad del adsorbente a presiones altas.

4.4 ISOTERMA DE LANGMUIR.

El modelo teórico más simple para adsorción monomolecular se debe a Langmuir (1918). El modelo de Langmuir fué desarrollado originalmente para representar la sorción química en una serie de sitios de adsorción localizados.

Para la deducción de la ecuación de la isoterma de Langmuir se parte de las siguientes consideraciones básicas:

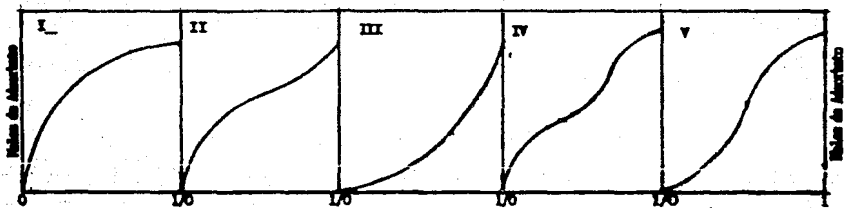


Fig. 4.1 Clasificación de Brunner de las isotermas

1. Las moléculas se adsorben en un número fijo de sitios bien localizados.
2. Todos los sitios son energéticamente equivalentes.
3. No existe interacción entre la molécula adsorbida con los sitios a su alrededor.
4. Cada sitio puede alojar solo una molécula.
5. La adsorción es lo suficientemente fuerte como para que la molécula se desplace.

Tomando en cuenta el equilibrio entre las moléculas en fase gaseosa y adsorbida se tiene que:

$$\text{Velocidad de adsorción} = k_a p (1 - \theta) \quad (4.21a)$$

$$\text{Velocidad de desorción} = k_d \theta \quad (4.21b)$$

Debido a que en condiciones de equilibrio se tiene que:

velocidad de adsorción = velocidad de desorción

$$k_a p (1 - \theta) = k_d \theta \quad (4.22)$$

y reorganizando se tiene:

$$\left(\frac{k_a}{k_d} \right) p = K_L p = \theta / (1 - \theta) \quad (4.23)$$

en la cual K_L es la constante de equilibrio en la adsorción, para el modelo de Langmuir, es decir, es la constante de equilibrio de Langmuir. La ecuación (4.23) puede reorganizarse para obtener la forma acotada:

$$\theta = q / q_s = K_L p / (1 + K_L p) \quad (4.24)$$

Esta expresión muestra la conducta asintótica correcta para adsorción monomolecular, ya que la saturación origina que $p \rightarrow \infty$, $q \rightarrow q_s$ y $\theta \rightarrow 1.0$, mientras que a bajas concentraciones del adsorbato $p \rightarrow 0$,

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{q}{p} \right) = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{q_s K_L}{1 + K_L p} = q_s K_L = H' \quad (4.25)$$

que es la aproximación de la ley de Henry que se analizó con anterioridad; q_s se supone que representa los sitios fijos en la superficie y debe ser una constante independiente de la temperatura, mientras que la constante de equilibrio debe seguir la ecuación de Vant'Hoff.

$$K_L = K_{L_0} \exp(-\Delta H_0/RT) \quad (4.26)$$

En vista de que ΔH es negativo, K_L debe disminuir conforme se incrementa la temperatura.

El procedimiento que se usa normalmente para probar un ajuste del modelo de Langmuir con los datos experimentales, involucra graficar:

$$p/q \text{ vs. } p ; \quad p/q = 1/K_L q_s + p/q_s \quad (4.27)$$

$$\text{ó } 1/q \text{ vs. } 1/p ; \quad 1/q = 1/q_s + (1/K_L q_s)(1/p) \quad (4.28)$$

$$\text{ó } q/p \text{ vs. } q ; \quad q/p = K_L q_s - K_L q \quad (4.29)$$

Cualquiera de estas tres gráficas debe ser una línea recta en el caso de que se use una isoterma de Langmuir; y por ello sirve para saber si ciertos datos experimentales responden al modelo.

En vista de que el modelo de Langmuir representa adecuadamente la forma de la isoterma del tipo I, puede hacerse un ajuste razonable de muchas isotermas experimentales sobre un amplio rango de concentración, eligiendo aproximadamente K y q . Es importante mencionar, sin embargo que los datos experimentales extendidos sobre el rango completo de concentración desde la región en la que aplica la Ley de Henry hasta cerca de la saturación puede provocar que las constantes derivadas por ajustar los datos experimentales, carezcan de significado físico.

Esta isoterma ha sido ampliamente usada en la literatura y se

le han hecho algunas modificaciones para contrarrestar las desviaciones conforme se aproxima a la saturación. Inclusive se ha hecho una derivación a partir de relaciones termodinámicas (Isoterma de Gibbs) y con su uso en la adsorción física, pues como se mencionó inicialmente, la derivación original es para la quimisorción.

Así mismo, debido a su simplicidad, ha servido de base para la adsorción multicomponente tanto física como química.

4.5 ISOTERMA BET.

El rango distintivo de la adsorción de los vapores está limitado por la condensación volumétrica, a la presión límite, que es igual a la presión del vapor del líquido saturado, $p=p_g$. Por esto, mientras que en la zona de cobertura de un monoestrato, el incremento en la de la adsorción disminuye con el incremento en p , es decir, en la isoterma se tenía un sector convexo, el subsiguiente aumento de p ($p \rightarrow p_g$), debe incrementar la adsorción con el aumento de la presión en la adsorción polimolecular, de esta forma la isoterma de adsorción pasa por un punto de inflexión. Esta forma de isoterma es del tipo II en la clasificación de Brunauer.

Este problema fué resuelto inicialmente por Brunauer, Emmett y Teller (BET), quienes desarrollaron un modelo de isoterma simple que toma en cuenta la adsorción polimolecular y usaron este modelo para extraer la capacidad monomolecular y de aquí el área específica.

Las consideraciones básicas en el desarrollo de BET son :

1. Cuando se adsorbe un vapor, las moléculas al caer en los lugares ya ocupados no lo abandonan inmediatamente.

2. Estos forman complejos de adsorción múltiple.
3. A medida que $p \rightarrow p_s$ se reduce el número de lugares libres, crece y luego se reduce el número de lugares ocupados por los complejos unitarios, después sucede lo mismo con los dobles, triples, etc.
4. Se desprecian las interacciones entre las moléculas del adsorbato en la capa de adsorción, a lo largo de la superficie del adsorbente.
5. La formación de complejos unitarios se hace igual que para la primera capa en el caso de Langmuir.

El desarrollo parte igualmente desde un punto de vista de reacciones pseudoquímicas (en el sentido cinético). En la literatura se presentan tratamientos bastante aceptables de la isoterma BET, (por ejemplo Guerasimov, 1977). La ecuación resultante para la isoterma de equilibrio es:

$$\theta = \frac{q}{q_m} \frac{K_B(p/p_s)}{(1 - p/p_s) (1 + p/p_s(K_B - 1))} \quad (4.30)$$

Se ha encontrado que esta ecuación proporciona una buena representación de datos experimentales en el rango de $0.05 < p/p_s < 0.35$.

La ecuación de Vant'Hoff correspondiente a este sistema toma en cuenta el ΔH de adsorción y el de condensación, (ΔH vaporización = ΔH condensación) y :

$$K_B = K_0 \exp (\Delta H_a / RT) \quad (4.31)$$

en el cual ΔH_a es el calor neto de adsorción que involucra el de adsorción de la primera capa y el de condensación de las siguientes.

La ecuación BET contiene sólo una constante de equilibrio K_B , por lo que es fácil aplicarla para la determinación de q_m que corresponde a la capacidad del monoestrato mediante la forma :

$$\frac{p}{q(p_s - p)} = \frac{1}{q_m K_B} + \frac{K_B - 1}{q_m K_B} \frac{p}{p_s} \quad (4.32)$$

y con la grafica de $p/(q(p_s - p))$ vs. p/p_s , conociendo el valor de la presión del vapor adsorbido.

La magnitud q_m permite determinar la superficie específica (A_s) si se conoce la superficie W_m de una molécula del adsorbato en un monoestrato compacto para el cual se requieren las dimensiones de la molécula de Van der Waals, de su orientación en la superficie y de la empaquetadura. Generalmente se supone un empaque cerrado con moléculas esféricas de diámetro igual al de Van der Waals.

$$A_s = q_m N_0 W_m \quad (4.33)$$

en donde N_0 es el número de Avogadro y A_s es el valor requerido que caracteriza la superficie específica del sólido poroso. Para esta determinación de A_s , frecuentemente se aplican isotermas de adsorción de los vapores de los gases simples (Ne, Ar, Kr) a bajas temperaturas (grandes valores de K_B). Como norma se toma la magnitud W_m para el nitrógeno, que se adsorbe a una temperatura de -195°C (78°K) en carbón activado y que es igual a 16.2 \AA^2 .

Otras isotermas.

Dentro de la literatura se pueden encontrar otros tipos de isotermas con las que actualmente se está trabajando como son las de:

Isoterma de Volmer.

$$K_v p = (\theta/1-\theta) \exp(\theta/1-\theta) \quad (4.34)$$

Isoterma de Van der Waals.

$$K_w p = (\theta/1-\theta) \exp(\theta/1-\theta) \exp(-\alpha'\theta/RT) \quad (4.35)$$

en la que $\alpha' = 2\alpha_v q_m$

y α_v es la constante de atracción de Van der Waals.

Isoterma Virial.

$$Kp/n_s = \exp(2A_1 n_s + 3/2(A_2 n_s^2) + \dots) \quad (4.36a)$$

Para este caso una gráfica de $\ln(p/p_s)$ vs. n_s , debe ser lineal a concentraciones altas, de tal forma que la extrapolación de la misma sirve como un método simple para la determinación de la constante de la Ley de Henry.

$$p = q \exp\left(\sum_{i=1}^K q^{i-1} A_i\right) \quad (4.36b)$$

$$q/p = A + A_1 p + A_2 p^2 \quad (4.36c)$$

$$\ln(q/p) = A + A_1 q + A_2 q^2 \quad (4.36d)$$

Donde las A_i son constantes. Las ecuaciones 4.36c, 4.36d han sido muy usadas para coberturas relativamente bajas, mientras que 4.36b ha sido muy usada para coberturas altas.

Para el caso de adsorción en carbón activado se tiene la ecuación de Freundlich :

$$q = K_f C^{1/n} \quad (4.37)$$

en la que se tienen las constantes K_f y n .

4.6 Condensación capilar. Ecuación de Kelvin. Histéresis.

Los poros finos de los adsorbentes tienden a llenarse de moléculas que condensan conforme se aproximan a la adsorción polimolecular. Esta condensación se debe a que la presión de vapor de un poro pequeño se reduce debido al efecto de la tensión superficial del líquido y está dada por :

$$P^I - P^{II} = \sigma_g(S_1 + S_2) \quad (4.38)$$

en el cual $P^I - P^{II}$ es la diferencia de presión hidrostática en la fase gaseosa y la película líquida. σ_g es la tensión superficial y $S_1 = S_2$ son las dos curvaturas principales de la superficie del menisco del líquido. La presión de vapor sobre la superficie en la fase gaseosa (fase I) se determina con el potencial químico del vapor. Cuando el vapor está en equilibrio con la fase II, entonces se cumple que $\mu^I = \mu^{II}$ y $d\mu^I = d\mu^{II} = RTd \ln p$. Por otra parte $(\partial\mu^I/\partial P^{II})_T = v_m$, el volúmen molar del líquido. De donde :

$$dP^{II} = d\mu/v_m = (RT/v_m) d \ln p \quad (4.39)$$

Integrando desde la presión P^{II} correspondiente a la dada por la curvatura y a la presión de vapor p , hasta la presión P_o^{II} correspondiente a la superficie plana y a la presión de vapor del líquido en la superficie plana, p_g , y considerando a v_m constante se obtiene

$$P_o^{II} - P^{II} = (RT/v_m) \ln (p_g/p) \quad (4.40)$$

Ya que para una superficie plana $P_o^{II} = P^I$ y la presión total, en la fase gaseosa no varía $P_o^I = P^I$, con las ecuaciones 4.38 y 4.40

se obtiene:

$$RT/V_m \ln (P_s/P) = -\sigma_s (S_1 + S_2) \quad (4.41)$$

de donde:

$$P = P_s \exp (-\sigma_s V_m (S_1 + S_2) / RT) \quad (4.42)$$

De esta forma, con el aumento de la curvatura de la superficie cóncava del líquido (dado por $S_1 + S_2$, que puede ser también por ejemplo, $S_1 + S_2 + 1/r_{\text{men}}$), la presión de vapor sobre el mismo, disminuye. Por consiguiente con meniscos cóncavos el vapor se hace saturado y p es menor a p_s , o bien, la relación p/p_s es menor de 1, es decir, en los capilares con líquidos con superficies cóncavas, la condensación del vapor tiene lugar a presiones de vapor menores que sobre líquidos con superficies planas.

El radio del menisco, el cual es menor que el del poro, depende de los tamaños de las moléculas.

Para un menisco cóncavo y esferoide, de radio R_{esf} ; ambos centros de curvatura coinciden, es decir: $S_1 = S_2 = 1 / r_{\text{men}}$; de modo que $S_1 + S_2 = 2 / R_{\text{esf}}$, y de esto:

$$P_{\text{esf}} / P_s = \exp (-2 \sigma_s V_m / R_{\text{esf}} RT) \quad (4.43)$$

la cual es conocida como la ecuación de Kelvin. Para un menisco cilíndrico se tiene:

$$P_{\text{cil}} / P_s = \exp (-\sigma_s V_m / R_{\text{cil}} RT) \quad (4.44)$$

De esta manera se puede observar que la presión de vapor sobre



Fig. 4.2a Tipo de condensación en un capilar abierto .

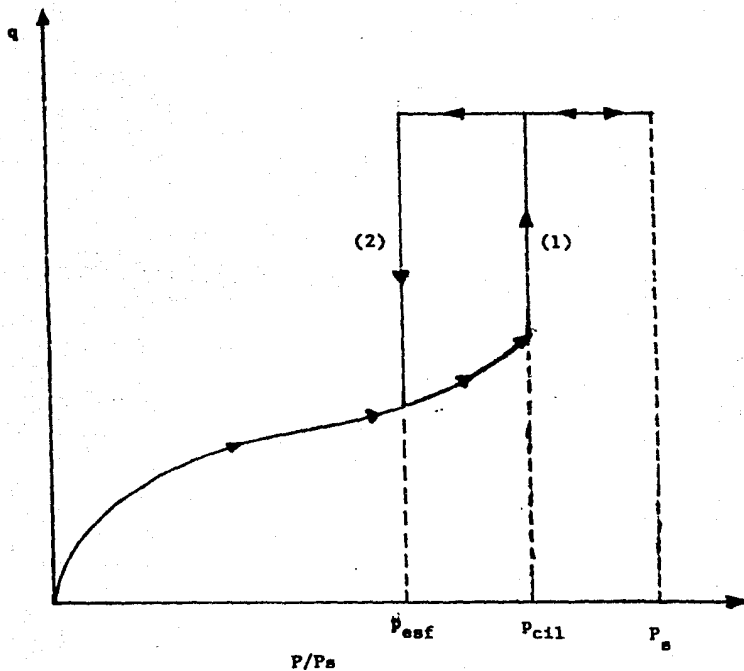


Fig. 4.2b Tipo de isoterma en un capilar abierto.
(1) Adsorción , (2) Desorción

un menisco cilíndrico disminuye menos que sobre uno esférico con el mismo radio, es decir, $P_{cil} > P_{esf}$. Esta relación se encuentra unida estrechamente al concepto de histéresis, el cual implica que el ciclo adsorción-desorción no se realiza en una sola trayectoria y que trae consigo la formación de un lazo conocido como lazo de histéresis.

Si la adsorción del vapor transcurre en un poro cilíndrico abierto por ambos lados, no se forma un menisco esférico y la condensación capilar comienza en el menisco cóncavo cilíndrico de la película que cubre la pared del capilar. En este caso, la condensación lleva al aumento del espesor de la película y por tanto, a la disminución del radio R_{cil} del menisco, por lo que a una presión P_{cil} , todo el capilar se llena de líquido. La isoterma de condensación para un capilar (fig. 4.2b), en la trayectoria de la adsorción, tendrá una parte vertical debido a que el poro se llena a esta presión constante P_{cil} . Después del llenado del capilar, en sus extremos se forman meniscos esféricos a $P = P_{cil}$. Al aumentar P desde P_{cil} hasta P_g se condensa una cantidad adicional de vapor.

La desorción inicialmente ocurre de manera reversible con respecto a la trayectoria. Cuando $P = P_{cil}$, los meniscos esféricos que se tenían no se pueden romper todavía por lo que, el capilar queda lleno. Sólo hasta que $P = P_{esf}$, el radio de menisco esférico se hace igual al radio de la película de adsorción en el cilindro y el líquido empieza a evaporarse. A esta presión de vapor, la línea de desorción desciende verticalmente hasta la isoterma reversible de la adsorción polimolecular, es decir, se obtiene el lazo de histéresis.

Los adsorbentes reales no tienen una estructura tan regular, por lo que se obtienen ramas de histéresis de la forma de la figura 4.3,

en la que se puede observar la isoterma de adsorción del tipo IV de acuerdo a la clasificación de Brunauer et al., y la condensación capilar coincide con el punto de inflexión inicial en la isoterma de adsorción:

El conocimiento de estas características permite, a su vez, conocer los tamaños efectivos de los poros, es decir, su equivalente a si fueran cilíndricos. Con un punto de la isoterma se obtiene un valor de q y de P / P_g , σ_g y V_m son conocidos para el sistema particular que se trate, con lo cual se puede conocer el volumen llenado de los poros $V_p = qV_m$ y con la ecuación (4.43), el radio esférico en el poro R_{esf} .

Finalmente, conociendo el espesor de la capa de adsorción, se define este como δ , se puede obtener el radio del poro $r_p = \delta + R_{\text{esf}}$ y se pueden obtener valores de V_p y r_p , que permiten conocer la distribución de volúmenes de poro, conocimiento de gran importancia en la caracterización de sólidos porosos.

Para este análisis es preferible que se usen los datos de la curva de desorción, ya que en ésta se presentan sólo meniscos esféricos mientras que en la de adsorción se tienen esféricos y cilíndricos.

Como puede verse el análisis de estos datos es de suma importancia en la caracterización de los sólidos porosos en los cuales se centra el presente trabajo.

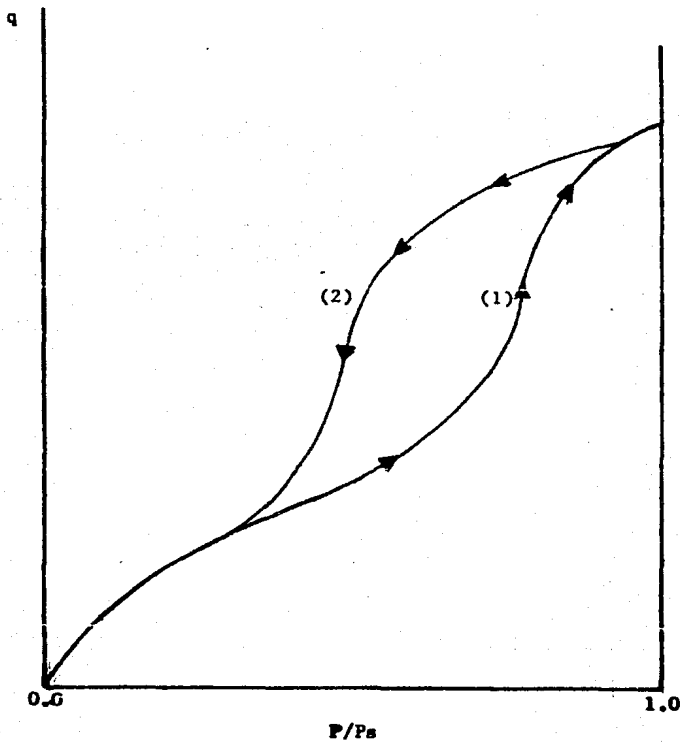


Fig. 4.3 Lazo de histéresis de las isothermas de adsorción(1)-desorción(2) en sistemas reales.

NOMENCLATURA CAPITULO V

A

- A_p : Area de sección transversal.
 a : Sección transversal del poro.
 a : Fracción de q correspondiente a E.

C

- C : Constante de la ecuación (5.17).
 C_R : Constante de resistencia.
 C_s : Concentración superficial del adsorbato.
 c_i : Concentración molar del componente i .

D

- D_{ij} : Coeficiente de difusión molecular binaria.
 D_{ijef} : Coeficiente de difusión molecular efectiva.
 D_{Ki} : Coeficiente de difusión de Knudsen de la especie i .
 D_{Kcf} : Coeficiente de difusión efectiva de Knudsen.
 D_e : Coeficiente de difusión efectiva diferencial.
 D_s : Coeficiente de difusión superficial.

E

- E : Energía de activación.

F

- f : Fracción de moléculas que chocan con la pared y regresan.

J **\underline{J}** : Flux másico de la mezcla, Base molar. **\underline{J}'** : Flux másico neto de la mezcla, base molar.**L** **l_p** : Longitud donde se realiza la adsorción.**M****M** : Peso molecular.**N** **N_i** : Flux molar de la especie i, coordenadas fijas. **N_s** : Velocidad de flujo del adsorbato.**Q****q** : Energía de enlace.**R****R** : Constante del modelo del gas ideal.**r** : Radio del poro.**r** : Radio equivalente del poro. **r_e** : Radio de poro medio. **r_o** : Radio del capilar.**S****S** : Cantidad de flujo deslizante.

- S_g : Superficie total del material poroso.
 S_g : Area superficial del adsorbente, ecuación (5.51).
- T
 T : Temperatura.
- U
 \bar{U} : Velocidad dada por la teoría cinética.
- V
 \bar{V} : Velocidad media másica.
 V_o : Velocidad másica promedio en la pared.
- Y
 y_A : Fracción mol de A.
 \bar{y} : Separación vertical entre la molécula migrante y la superficie.
 \bar{y}_o : Separación de equilibrio entre la molécula adsorbida y la superficie.
 $\bar{y}_{\text{máx}}$: Separación máxima posible sin desorción.

LETRAS GRIEGAS

α	:	Coefficiente de relación estequiométrica.
β	:	Parámetro definido por Perkinson.
ϵ	:	Porosidad del sólido.
c	:	Parámetro de Lennard-Jones.
θ	:	Fracción de sección transversal libre.
λ	:	Trayectoria libre media.
λ_s	:	Distancia de salto.
ν	:	Frecuencia de salto.
$\frac{\nu}{E}$:	Parámetro de Lennard-Jones.
ρ	:	Concentración en masa.
ρ_p	:	Densidad de la tableta global.
ρ_p	:	Densidad del adsorbente.
τ	:	Factor de tortuosidad.
ϕ_t	:	Angulo de trayectoria.

CAPITULO V

PROCESOS DE TRANSPORTE DE MASA INTRAPARTICULA

INTRODUCCION

El transporte de masa en un sólido poroso es complejo. Tal complejidad se debe a los distintos mecanismos que pueden presentarse, así como a las características físicas del sólido poroso, como puede apreciarse a continuación:

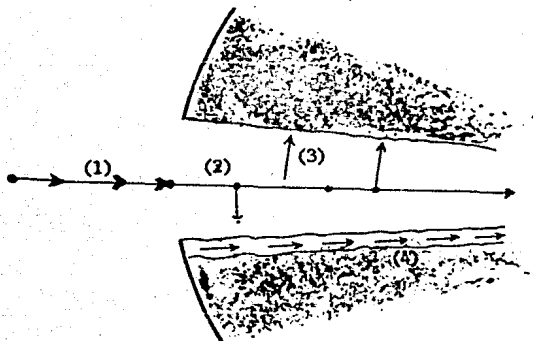


Fig. 5.1 Procesos de Transporte y Adsorción en un Poro: (1) Transferencia de Masa Externa, (2) Difusión en el Volumen del Poro, (3) Adsorción, (4) Difusión Superficial.

En la primera etapa del proceso global de transporte, el soluto se transporta desde el seno de la solución a concentración C_A por transferencia de masa por convección hacia el poro abierto a la concentración C_{As} .

En la segunda etapa la difusión en el poro se encuentra presente, al difundirse la especie A en el fluido contenido en el volumen del poro.

En la tercera etapa el soluto se adsorbe en la superficie del poro a través de las fuerzas de atracción entre el sorbato y adsorbente, tal como se vió en el capítulo anterior.

Durante la cuarta etapa ocurre una difusión del soluto adsorbido en la capa sobre la superficie del poro.

Es conveniente considerar que el alcance del presente capítulo no toma en cuenta un análisis de la primera etapa, es decir, se analizarán los diferentes mecanismos de difusión dentro de los poros.

Un mecanismo alterno de transporte es el flujo de Poiseuille, el cual se debe a una diferencia de presión dentro del poro.

En la primera parte de este capítulo se consideraron 3 mecanismos básicos: Difusión Molecular, Difusión de Knudsen, y Difusión de Transición (Molecular-Knudsen).

La Difusión Molecular se caracteriza porque predomina la colisión entre las moléculas y los choques con la pared del poro son despreciables, lo cual se debe principalmente a que la trayectoria libre media de las moléculas que se difunden es mucho menor que el radio del poro ($r > \lambda$). Por el contrario, en el caso de la difusión Knudsen al ser menor el radio poroso que la trayectoria libre media de las moléculas, el incremento de los choques con la pared es tal que se convierte en el efecto principal. Existe una zona en la que ambos mecanismos contribuyen al transporte difusivo total, la cual se denomina región de transición.

Los intervalos propuestos por Treybal (1981) de r/λ para cada zona son de $r/\lambda > 10$ para la Difusión Molecular, $r/\lambda < 0.1$, para la región Knudsen y de $0.1 < r/\lambda < 10$ para la región de transición.

5.1 DIFUSION MOLECULAR

Para el caso en el que solo se presente la difusión molecular, la difusividad puede ser descrita por medio de la siguiente ecuación:

$$D_{12 \text{ ef}} = \frac{D_{12} \epsilon}{\tau} \quad (5.1)$$

en la cual D_{12} es el coeficiente de difusión molecular, ϵ es la fracción de espacios libres o porosidad del sólido y τ es el factor de "tortuosidad".

El factor τ es introducido para tomar en cuenta el hecho de que la trayectoria de difusión es mayor que la distancia viajada normalmente y, por las variaciones de las secciones transversales de los poros, los cuales no son, ni con mucho, capilares rectos. También incluye la posible existencia de restricciones por orificios pequeños en sólidos de estructura compleja. Este debe obtenerse experimentalmente, excepto para sólidos con estructura y tamaño de poro excesivamente uniforme. La ecuación de flujo en la región de difusión molecular es:

$$N_A = - D_{AB} \frac{dC_A}{dx} + y_A (N_A + N_B) \quad (5.2)$$

5.2 DIFUSION DE KNUDSEN

Knudsen demostró que el flujo, cuando $r/\lambda < 0.1$, está dado por:

$$N_A = - D_{KA} \frac{dC_A}{dx} \quad (5.3)$$

en el cual D_{KA} es el coeficiente de difusión de Knudsen y está definido por:

$$D_{KA} = (2/3) r \bar{U}_A (2-\epsilon)/f \quad (5.4)$$

donde r es el radio equivalente del poro, \bar{U}_A , es la velocidad dada por la teoría cinética y f es la fracción de moléculas que regresan después de chocar contra las paredes, que normalmente se considera la unidad. De esta forma la ecuación (5.3) se convierte en:

$$D_{KA} = \frac{2}{3} r \left(\frac{8 R T}{M_A} \right)^{1/2} \quad (5.5)$$

Por lo que:

$$D_{KA} = 9700 r \sqrt{T/M_A} \quad (5.6)$$

Como puede observarse, el coeficiente de difusión de Knudsen no depende de la presión, sino directamente de la raíz cuadrada de la temperatura e inversamente de la raíz cuadrada del peso molecular.

Debido a la dificultad de entender perfectamente la geometría interna de sólidos comprimidos, debe introducirse un factor de corrección empírico para hacer útil la teoría hasta aquí desarrollada. Se parte del hecho de que el poro redondo perfecto (cilíndrico) tiene una razón volumen-superficie $r_p/2$. El material poroso tiene una superficie total S_g y una densidad de tableta global ρ_p . Con esto podemos definir el radio de poro medio como:

$$r = \frac{2 V_g}{S_g} = \frac{2\theta}{S_g \rho_p} \quad (5.7)$$

donde θ es la fracción de sección transversal libre y tiene un valor idéntico a ϵ , variando únicamente la manera de determinarse experimentalmente.

Con esto se puede definir un coeficiente de difusión de Knudsen efectivo como :

$$D_{Kef} = \frac{D_K \theta}{\tau} = \frac{8\theta^2}{3\tau S_g \rho_p} \left(\frac{2RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} = 19400 \frac{\theta^2}{\tau S_g \rho_p} \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.8)$$

La θ introducida provoca un cambio de base de la sección transversal total del sólido.

Bradley et al. (1976) concluyeron que la ecuación de Knudsen para flujo a través de poros circulares puede utilizarse para la mayoría de los materiales porosos sin incluir un error significativo para el caso de una sección transversal de poro irregular. Si el efecto de las intersecciones de poro es aproximadamente el mismo, tanto para la difusión molecular como para la de Knudsen, esto significa que es razonable suponer que ambos mecanismos tienen el mismo factor de tortuosidad.

5.3 REGION DE TRANSICION.

Bajo condiciones en que la difusión se presente en $r = \lambda$, ésta tiene un carácter mixto tanto de tipo Knudsen como normal, esta es la denominada región de transición. Las expresiones que han sido desarrolladas para esta región tienen la característica de ser demasiado empíricas o muy complejas y con aplicabilidad muy limitada. La mayoría de los casos prácticos de sólidos porosos caen dentro de esta región. Wheeler (1955) menciona que el flux viene definido mediante un argumento de trayectoria dado por :

$$N_A = - D_N \frac{dC_A}{dx} \quad (5.9)$$

donde :

$$\frac{1}{D_N} = \frac{1}{D_{Kef}} + \frac{1}{D_{ABef}} \quad (5.10)$$

Como puede verse la aplicación de esta ecuación es muy práctica, ya que una vez conocidos los coeficientes individuales puede determinarse el coeficiente de difusión en la región de transición. Scott y Dullien (1962) propusieron mediante un balance de momentum hacia la pared y por colisiones moleculares, una ecuación que se ajusta con mayor precisión en la región de transición :

$$N_A = \frac{- D_{AB} \frac{dC_A}{dx} + (N_A + N_B) y_A}{1 + \frac{D_{AB}}{D_{KA}}} \quad (5.11)$$

6

$$N_A = \frac{\frac{dC_A}{dx}}{\frac{1 - \alpha y_A}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KX}}} \quad (5.12)$$

Cuando los fluxes son iguales, $\alpha = 0$, y se obtienen las expresiones de Wheeler. Integrando la ecuación a presión y temperatura constantes :

$$N_A = \frac{D_{AB}^p}{RTL\alpha} \ln \left[\frac{1 - \alpha y_{AL} + \frac{D_{AB}}{D_{KA}}}{1 - \alpha y_{Ao} + \frac{D_{AB}}{D_{KA}}} \right] \quad (5.13)$$

Cuando la difusión molecular $D_{AB} \ll D_{KA}$ la relación D_{AB}/D_{KA} se aproxima a cero y se obtiene la ecuación (5.2) una vez integrada. Cuando domina la difusión de Knudsen $D_{AB} \gg D_{KA}$ haciéndose cada vez mayor la relación D_{AB}/D_{KA} .

El término logarítmico puede descomponerse de acuerdo a :

$$\ln \left[\frac{1 - \alpha y_{AL} + \frac{D_{AB}}{D_{KA}}}{1 - \alpha y_{Ao} + \frac{D_{AB}}{D_{KA}}} \right] = \ln \left[1 - \alpha y_{A2} + \frac{D_{AB}}{D_{KA}} \right] - \ln \left[1 - \alpha y_{A1} + \frac{D_{AB}}{D_{KA}} \right] \quad (5.14)$$

Definiendo $C = 1 + D_{AB}/D_{KA}$ y tomando en cuenta que el logaritmo tiende a cero, se puede transformar en la serie de Maclaurin en la cual

$$f(y) = f(0) + yf'(0) \quad (5.15)$$

Para el primer término la ecuación queda :

$$f_1(0) = \ln \left[1 + \frac{D_{AB}}{D_{KA}} \right] \quad (5.16)$$

$$f'_1(0) = \frac{d \ln (C - \alpha y_{A2})}{d y} \Big|_0 = - \frac{\alpha}{C - \alpha y_{A2}} \Big|_0 = - \frac{\alpha}{C} \quad (5.17)$$

Para el segundo término se obtiene :

$$f_2(0) = \ln \left[1 + \frac{D_{AB}}{D_{KA}} \right] \quad (5.18)$$

$$f_2'(0) = -\frac{\alpha}{C} \quad (5.19)$$

de donde :

$$\begin{aligned} \ln \left[1 - \alpha y_{A2} + \frac{D_{AB}}{D_{KA}} \right] - \ln \left[1 - \alpha y_{A1} + \frac{D_{AB}}{D_{KA}} \right] &= \ln \left[1 + \frac{D_{AB}}{D_{KA}} \right] + y_{A2} \left(-\frac{\alpha}{C} \right) \\ &\quad - \ln \left[1 + \frac{D_{AB}}{D_{KA}} \right] - y_{A1} \left(-\frac{\alpha}{C} \right) \\ &= \ln \left[\frac{1 + D_{AB}/D_{KA}}{1 + D_{AB}/D_{KA}} \right] + \frac{\alpha}{C} (y_{A1} - y_{A2}) \\ &= \frac{\alpha}{C} (y_{A1} - y_{A2}) \quad (5.20) \end{aligned}$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación (5.13) se tiene :

$$N_A = \frac{D_{AB}^P}{RTL \alpha} \left(\frac{\alpha}{C} \right) (y_{A1} - y_{A2}) \quad (5.21)$$

en vista de que $D_{AB} \gg D_{KA}$, $C = D_{AB}/D_{KA}$, la ecuación (5.21) queda finalmente como :

$$N_A = \frac{D_{KA}^P}{RTL} (y_{A1} - y_{A2}) \quad (5.22)$$

que corresponde a la ecuación (5.3) una vez integrada para la región de Knudsen.

Según Cunningham y Geankoplis (1968) muchos investigadores definen una difusividad efectiva diferencial de acuerdo a la ecuación (5.23)

$$N_A = - \frac{D_{ef} P}{RT(1-y_A)} \frac{dy_A}{dx} \quad (5.23)$$

Integrando :

$$N_A = \frac{D_{ef} P}{\alpha RTL} \ln \left(\frac{1 - y_{AL}}{1 - y_{Ao}} \right) \quad (5.24)$$

Igualando (5.13) y (5.24) se obtiene :

$$N_A = \frac{(D_{AB})_{ef}}{\ln \left(\frac{1 - y_{AL}}{1 - y_{As}} \right)} \ln \left(\frac{1 - y_{AL} + (D_{AB})_{ef} / (D_{KA})_{ef}}{1 - y_{Ao} + (D_{AB})_{ef} / (D_{KA})_{ef}} \right) \quad (5.25)$$

Con lo cual se puede obtener el coeficiente de difusión efectiva en la región de transición.

3.4 DIFUSION SUPERFICIAL

La difusión de moléculas adsorbidas en sólidos porosos aún no está bien entendida, ya que la investigación del fenómeno por observación directa es solo una posibilidad remota y aún la descripción de la superficie es difícil e imprecisa. El término adsorción se refiere tanto a la adsorción física como a la química, las cuales se diferencian debido a las fuerzas de unión entre la superficie y las moléculas adsorbidas. La adsorción física es un fenómeno muy parecido a la condensación, con energías de interacción del mismo orden de magnitud, del orden de 0.5 a 1 Kcal/mol. La energía de activación es un concepto que se presenta en la adsorción química.

Las moléculas adsorbidas sobre las superficies sólidas evidencian una gran movilidad, esto es, saltan de un lugar que ocupan a otro adyacente, y esto se conoce con el nombre de "difusión superficial". Las superficies son caracterizadas por sus calores de adsorción y los cambios en los mismos conforme se va llenando la capa.

Hay mucho que aprender acerca de la difusión superficial por medio de estas mediciones indirectas, sin embargo, se han establecido avances en ello. La dirección de la difusión superficial es hacia el lugar donde existe menor concentración superficial. La adsorción de equilibrio es función de la presión parcial del componente adsorbido, en el gas adyacente a la superficie, y ambas disminuyen en la dirección de la difusión. La difusión superficial y las difusiones molecular y de Knudsen se presentan simultáneamente en muchas ocasiones, pero, de acuerdo con el fenómeno de choques con la pared, es más común que nos encontremos únicamente en la región de la difusión de Knudsen. El hecho de que se presenten en forma simultánea estos tipos de difusión presenta el problema de no poder discernir que cantidad de la difusión total medida experimentalmente corresponde a cada una. Por ello Schneider y Smith (1968) han desarrollado un método mediante el cual se separan las contribuciones individuales de cada tipo de difusión.

Hasta la fecha, no se ha investigado la difusión en superficies homogéneas y heterogéneas usando los mismos adsorbatos y las mismas técnicas experimentales, ni se ha hecho intento alguno para relacionar las mediciones de difusión de trabajos anteriores con propiedades superficiales.

Así el modelado de la difusión superficial en sólidos porosos ha seguido tres cauces principales, que son:

- 1) Modelo hidrodinámico, el cual postula una fase fluida bidimensional.
- 2) Modelo mecanístico, en términos de las trayectorias de las moléculas desorbiéndose y migrando.
- 3) Ley de Fick, la cual involucra todos los intentos para ajustar la cobertura superficial a la difusividad superficial de la Ley de Fick, D_s .

Todos estos modelos suponen que existe un equilibrio local entre la fase gaseosa y la fase de adsorbato además de aditividad de los fluxes de la fase gaseosa y superficial. También supone que el esfuerzo efectuado por la fase gaseosa sobre la fase de adsorbato en flujo de gas no equimolar es despreciable. No existen modelos que den explícitamente la heterogeneidad energética de la superficie o la tortuosidad.

Los modelos hidrodinámicos se originan con Flood (1952, 1954, 1955) para la adsorción multicapa, pero solo han sido aplicados por Bartholomew y Flood, (1965) a coberturas de una sola capa. Un desarrollo de Russell, (1955) y Gilliland et al., (1958) hace uso de la proposición de Babbitt (1950 y 1951) de una fuerza directriz de presión para obtener:

$$N_s = \frac{A_p}{\tau} \frac{\rho_p}{C_R} \frac{RT}{S_g} \frac{C_s^*}{p} \frac{dp}{dl_p} \quad (5.26)$$

donde N_s es la velocidad de flujo del adsorbato, C_s^* es la concentración superficial del adsorbato por unidad de peso, p es la presión parcial del adsorbato, C_R es un coeficiente de resistencia, A_p es el área de

sección transversal, ρ_p , es la densidad del adsorbente, l_p es la longitud donde se realiza la adsorción, S_g , es el área superficial del adsorbente y τ es la tortuosidad.

La proposición de Flood tiene esencialmente la misma forma, Gelbin (1968) modificó la ecuación para que abarcara adsorción disociativa.

Weaver (1965) con la suposición de una superficie energéticamente homogénea, propuso y probó un modelo altamente mecanístico basado en el salto de las moléculas sobre la superficie. En este modelo el flux molecular depende de una distancia de salto media y la velocidad a la cual se desorben parcialmente las moléculas abandonando sus sitio de de adsorción. Weaver obtuvo:

$$N_B = \frac{A_p \rho_p S_g K_r}{2 \pi \tau} \left(C_B \frac{(d - \lambda_B)}{d p} + \frac{\pi \lambda_B^2}{2} \left(\frac{dC_B}{dp} \right) \right) \frac{dp}{dl_p} \quad (5.27)$$

donde λ_B , que es la distancia de salto está dada por:

$$\lambda_B = \bar{y}_0 \int_0^{\sqrt{2}} \int_1^{y_{\max}/y_0} 2 \cos(\phi_t) \operatorname{sen}(\phi_t) \frac{2 \cos(\phi_t)}{(\bar{\xi}/U^2)^{1/2}} \left(\frac{d(\bar{y}/\bar{y}_0)}{d\phi_t} \right) \frac{d\phi_t}{\left[3 \left(\frac{\bar{y}_0}{\bar{y}} \right)^2 - \left(\frac{\bar{y}_0}{\bar{y}} \right)^2 - 2B \right]^{1/2}} \quad (5.28)$$

En esta expresión, \bar{y} es la separación vertical entre la molécula migrante y la superficie, \bar{y}_0 , es la separación de equilibrio entre la molécula adsorbida y la superficie y y_{\max} es la separación máxima posible sin desorción, ϕ_t es el ángulo de trayectoria B está definido por:

$$B = 1 - \frac{\operatorname{sen}^2(\phi_t)}{2(\bar{\xi}/U^2)} \quad (5.29)$$

donde $\bar{\xi} = f(c)$ y tanto $\bar{\xi}$ como c son los parámetros del potencial de Lennard-Jones. Este modelo es difícil de utilizar a causa de los parámetros para la interacción superficie-adsorbato en la expresión de Lennard-Jones, los cuales no están disponibles, por lo que no pueden estimarse fácilmente y_0 y $y_{\text{máx}}$.

El modelo más frecuentemente utilizado es una forma bidimensional de la primera Ley de Fick:

$$N_s = \frac{A_p P_p D_s}{\tau} \frac{dC_s}{dl_p} \quad (5.30)$$

donde D_s es la difusividad superficial. Este modelo ha sido utilizado por los grupos de investigación de Barrer (1948,1952,1955,1959,1960, 1967), Ash (1963 y 1967), Aylmare (1966), Carman (1950a,1950b,1951, 1952 y 1956), Sladek (1967), Perkinson (1965), Gilliland (1958) y Russell (1965).

Introduciendo la presión como variable en la ecuación (5.30) se puede escribir entonces:

$$N = - \frac{A_p P_p}{\tau} D_{s_0} \exp\left(-\frac{\beta \Delta H}{RT}\right) \frac{dC_s}{dp} \frac{dp}{dl_p} \quad (5.31)$$

Empleando $\beta \Delta H$ en lugar de la energía de activación como sugirió Perkinson (1965), lo cual está basado en el resultado experimental de que:

$$\frac{E}{\Delta H} = \beta = 0.5 \quad (5.32)$$

como lo encontraron Carman (1951 y 1966), y Barrer (1955).

Sladek intentó correlacionar la difusión superficial para gases fisi y quimisorbidos utilizando la ecuación (5.31).

Higashi, (1963 y 1964) intentó evaluar el efecto de la cobertura superficial sobre D_s , suponiendo que λ_s se incrementa con θ . Se contempla una molécula en salto cuya probabilidad de adsorción en su primer salto depende de la fracción de sitios de adsorción ocupados. Este es un desarrollo de la aproximación de Hill, (1952) y (1956). Para el rango $0.1 < \theta < 0.6$:

$$D_s = \frac{D_{s_0}}{1 - \theta} \exp(-E/RT) \quad (5.33)$$

Mc Intosh sugirió una modificación de la ecuación (5.33) para eliminar valores infinitos de D_s cuando $\theta = 1$, pero encontró que su correlación de datos no era mejor (Mc Intosh, 1966).

Aunque el modelo de la Ley de Fick es empleado comunmente para correlacionar la difusión superficial (ec. 5.31), el modelo hidrodinámico, el postulado de Weaver y la modificación de Higashi para la Ley de Fick también han sido probados y muestran ser satisfactorios para rangos limitados de datos. Sin embargo, no se han comparado los modelos para series de datos que representan superficies completamente distintas.

El modelo hidrodinámico de Russell puede escribirse en términos de la contribución superficial a la permeabilidad, P'_s y rearrreglarse para dar:

$$P'_s \bar{F} = \left[\frac{\rho_p V_m^2 RT}{C_R S_g \tau} \right] \theta^2 \quad (5.34)$$

La permeabilidad viene definida como:

$$P'_s = \frac{N_s}{A_p \frac{dp}{dl}} \quad (5.35)$$

De acuerdo a la ecuación (5.34), una gráfica $\log (P'_g/P)$ vs. $\log (\theta)$ debería dar una línea recta con pendiente 2 para todo sólido y gas.

Aún cuando los datos graficados dan, presumiblemente, una línea recta, las pendientes varían entre 0.9 y 2 acumulándose entre 0.9 y 1.2.

Las intercepciones de tales líneas dependen de la temperatura y del gas difundiéndose. Este comportamiento implica que el coeficiente de resistencia C_R es una función lineal del gas y depende de la temperatura del sólido y del gas. Esto es contrario a las suposiciones del modelo hidrodinámico, la aparente dependencia de θ , lo cual sugiere que el modelo solo es adecuado para $\theta > 0.5$. Sin embargo los datos para estas condiciones son muy escasos, pero los que existen muestran una tendencia hacia el incremento de la pendiente del valor teórico de 2, desaparecen los efectos de temperatura y las curvas cercanas a $\theta = 1$, se convierten en una sola. Esto sugiere que el modelo hidrodinámico se vuelve más exitoso conforme se aproxima a las regiones de monocapa ó multicapa total. Estas son las regiones en las que Flood propuso originalmente el modelo.

El modelo de moléculas en salto de Weaver es muy difícil de probar debido a que requiere la estimación de $\bar{\xi}/\bar{U}$ y de ϕ_t . En el artículo de Weaver se observó que las variables $\bar{\xi}/\bar{U}$ y ϕ_t estaban razonablemente cerca para el propano y el isobutano y que λ_g era aproximadamente el mismo para estos gases a cualquier presión. Con esto se puede realizar la siguiente aproximación para la ecuación (5.36) con hidrocarburos ligeros:

$$\lambda_g^2 = aP + b \quad (5.36)$$

Sin embargo, Horiguchi, (1971) encontró que esta ecuación y la original de Weaver eran inadecuadas en la prueba de sus datos.

Según Horiguchi, (1971), las difusividades superficiales de la Ley de Fick pueden calcularse mediante la permeabilidad con :

$$D_s = \frac{\tau P'_s}{P_p (dC_s/dp)} \quad (5.37)$$

Sin embargo, de acuerdo con (5.33), la difusividad depende de ΔH , por lo cual la Ley de Fick puede probarse obteniendo D_s vs. $\Delta H/RT$. Horiguchi obtuvo la gráfica y encontró que la cobertura superficial era significativa, lo cual es lo que intenta tomar en cuenta el modelo de Higashi. De acuerdo con este modelo, la pendiente $d D_s/d\theta$ debe incrementarse con θ y volverse infinita con $\theta = 1$. Para probar los modelos deben respetarse las restricciones de los mismos (Horiguchi 1971).

Horiguchi, (1971) propone una expresión general de la Ley de Fick, basándose en las variables que afectan D_s . En términos del flujo superficial :

$$N_s = - \left[\frac{A_p P_p}{K \tau} \right] f(\theta) D_{s0} \exp(-0.57 \Delta H/RT) \frac{dC_s}{dp} \frac{dp}{dl_p} \quad (5.38)$$

Esta ecuación es adecuada para $\theta < 0.6$, si se escoge $f(\theta)$ como la propone Higashi, (1964). Pero escogiendo $f(\theta)$ en forma distinta puede ajustarse con valores de $\theta > 0.6$. La incertidumbre en $f(\theta)$ cuando θ está cerca de 1, sugiere que la ecuación (5.38) es un modelo de θ pequeños.

Como ya se mencionó, Gilliland et al. (1958), presentaron una ecuación diferente que está basada en el gradiente de presión. Smith y Metzner, (1964), mostraron que esta ecuación no concordaba con sus datos.

De Boer, (1952 y 1969), da una descripción muy real de la migración superficial como un proceso en el cual las moléculas adsorbidas saltan entre sitios de adsorción adyacentes. Estos sitios discretos corresponden a posiciones definidas en la red superficial y surge de variaciones locales en la energía de enlace a lo largo de la superficie.

La fuerte dependencia con la temperatura de los valores observados de D_s , da una evidencia de la existencia de tales puntos de enlace; si tales sitios no se encuentran presentes, se presentará el comportamiento bidimensional del gas y D_s será insensible a la temperatura.

El comportamiento bidimensional se caracteriza por una trayectoria libre media de superficie λ_s que varía inversamente con C_s y que puede exceder en mucho al espaciamiento entre dos sitios adyacentes. Este comportamiento se espera que se presente cuando la energía térmica para la traslación en dos dimensiones exceda la energía umbral E , para la migración. Si E es una fracción 'a' de la energía de enlace 'q', entonces la condición de comportamiento en forma de gas es :

$$\frac{q}{RT} < \frac{1}{a} \quad (5.39)$$

λ_s es poco controlado por las colisiones entre las moléculas adsorbidas con valores más grandes de q/RT . Si q/RT se incrementa, el valor de λ_s disminuye y prevalece un mecanismo de saltos. Con valores pequeños de C_s , puede presentarse la difusión con camino aleatorio de las moléculas independientes; D_s viene dado por :

$$D_s = 1/4 v \lambda_s^2 \quad (5.40)$$

donde se supone que la frecuencia de salto v y la distancia de salto

λ_g son independientes de C_g .

D_g puede desprejarse en la cobertura monocapa en el caso de que una molécula instalada en un sitio ocupado no complete su salto y permanezca en su lugar. En cambio, D_g se incrementaría cerca de la cobertura monocapa si la molécula migrante ocupa un segundo hueco temporalmente, esto es debido a que la segunda capa está más debilmente enlazada que la primera.

Quizá la descripción más apegada a la realidad que pueda hacerse de la situación cercana a la cobertura monocapa sea la que se hace mediante la comparación con la difusión en líquidos. Aquí no existe celda fija y la energía de activación toma en cuenta el proceso complejo entero en el cual se forma un hueco y la molécula salta desde su posición previa hacia este nuevo hueco.

Otro efecto importante sobre el transporte superficial es la distribución de energías de enlace a la superficie. El calor de adsorción para muchos sistemas gas-sólido desciende con C_g , evidentemente a causa del llenado progresivo de huecos. Se esperaría que las moléculas que están enlazada más débilmente a la superficie deberían encontrar menores energías umbral, y como consecuencia serían móviles.

Con lo anterior se observa que la heterogeneidad de la superficie provoca un incremento de λ_g con C_g , dado que las energías de enlace disminuyen conforme se llena la superficie.

Un modelo de saltos moleculares ofrece una descripción cualitativa razonable del transporte superficial en sistemas que presentan energía de adsorción que superan la energía térmica de traslación. Con poco llenado de huecos el transporte se presenta por el salto de moléculas entre sitios adyacentes de la superficie. Sin embargo, aquí se presenta

un mecanismo de salto con una distancia de salto que es aproximadamente el mismo caso del llenado de huecos. La variación de la difusividad superficial con la cobertura se debe probablemente al llenado progresivo de sitios de energía decreciente.

Gilliland et al (1974) establecieron un desarrollo cuantitativo del modelo de saltos de moléculas, relacionado con el hecho de que las moléculas más fuertemente adsorbidas son menos móviles. Esto puede expresarse como:

$$D_s = 1/4 U \lambda_s^2 e^{-aq/RT} = D_* e^{-aq/RT} \quad (5.41)$$

donde a es una constante de proporcionalidad introducida al suponer que la energía de enlace E varía linealmente con el calor diferencial de adsorción q .

5.5 FLUJO DE POISEUILLE.

Como ya se ha mencionado en el inicio del capítulo, el flujo de Poiseuille es un mecanismo de transporte alterno dentro del sólido poroso y que se debe a un gradiente de presión. Estrictamente hablando, éste no sería un mecanismo de difusión másica, sino uno de momentum, al cual sin embargo, se le considera como una contribución a la difusión global dentro de un sistema poroso. Cabe aclarar que no es la única ecuación de flujo forzado existente.

El siguiente desarrollo fué efectuado por Evans y Watson (1961) y por Wicke y Hugo (1961), aunque con diferentes argumentos.

La forma de enfrentar el problema es escribiendo las ecuaciones que describen, primero, la difusión en un tubo capilar grande, para el que se deriva la ecuación de Poiseuille, y entonces de manera empírica se utiliza el resultado ahora en medios porosos reemplazando los parámetros asociados con la geometría capilar con parámetros análogos para medios porosos. La ecuación de flujo es esencialmente una ecuación de movimiento, e involucra la velocidad media másica \underline{v} , definida en el capítulo dos. Sin embargo, es preferible conocer la velocidad promedio $\underline{u} = \underline{J}/n$, la cual está dada en términos de las velocidades promedio de las especies como:

$$\underline{u} = (1/n)(n_1\underline{v}_1 + n_2\underline{v}_2) \quad (5.42)$$

Para un gas puro \underline{u} y \underline{v} son iguales, pero en una mezcla que se difunde pueden ser muy diferentes. De esta manera, se requiere calcular \underline{v} en términos del gradiente de presión y la viscosidad del gas y después calcular \underline{u} y \underline{J} .

Para el cálculo de \underline{v} , se hace uso de la ecuación de movimiento, simplificándola al considerar régimen permanente y transferencia solo en la dirección radial, esto es:

$$dp/dz = (1/r) \left(\frac{\partial}{\partial r} \right) \left[\eta r \left(\partial \underline{v} / \partial r \right) \right] \quad (5.43)$$

Si dp/dz es independiente de r , la ecuación (5.43) puede integrarse dos veces para dar la ecuación :

$$\underline{v} - \underline{v}_o = \left[(r^2 - r_o^2) / 4\eta \right] (dp/dz) \quad (5.44)$$

en la cual r_o es el radio del capilar y \underline{v}_o es la velocidad másica promedio en la pared ($r = r_o$). En una mezcla en difusión $\underline{v}_o \neq 0$ a diferencia de un gas puro .

Conociendo la sección transversal promedio del poro se obtiene

$$\underline{v} = v_0 - (a/8\pi\mu)(dp/dz) \quad (5.45)$$

en la cual $a = \pi r^2$ que es la sección transversal del poro. En la ecuación (5.45) se ve que cuando el gradiente de presión es cero se tiene que $\underline{v} = v_0$.

El cálculo de \underline{u} en términos de \underline{v} a partir de la teoría cinética dada por Evans y Watson (1961) es :

$$\underline{u} = D_{AB}(d \ln p/dz) + \underline{v} \quad (5.46)$$

para flujo unidimensional, sustituyendo (5.46) en (5.45) se obtiene:

$$\underline{u} = D_{AB}(d \ln p/dz) + v_0 - (a/8\pi\mu)(dp/dz) \quad (5.47)$$

cuando el gradiente de presión es cero se obtiene :

$$\underline{u}_0 = D_{AB}(d \ln p_0/dz) + v_0 \quad (5.48)$$

Si se hace $v_0 = 0$ en (5.47) y se multiplica por n :

$$\underline{J} = \underline{J}' - (na/8\pi\mu)(dp/dz) \quad (5.49)$$

en la que $\underline{J} = n\underline{u}$, y

$$\underline{J}' = n\underline{u}_0 + \frac{D_{12}^d \ln(\rho/\rho_0)}{dz} \quad (5.50)$$

En esta ecuación \underline{J}' es el flux neto en una mezcla que se difunde cuando el gradiente de presión es cero. La ecuación (5.50) indica que la variación de \underline{J}' con el gradiente de presión no es muy grande, de tal forma que \underline{J}' puede considerarse constante para los gradientes de presión.

La ecuación (5.49) es semejante a la ecuación de flujo forzado

para un gas puro, excepto que $\underline{J}' = \underline{J}$. De esta forma el efecto primario del flujo difusivo es desplazar la curva desde el origen por una cantidad \underline{J}' ; y un efecto secundario ocurre por la variación de n con la composición.

Para medios porosos se puede escribir una ecuación análoga:

$$\underline{J} = \underline{J}' - \left[\frac{r^2}{8\mu} + \frac{r}{s} \right] \frac{P}{RT} (dp/dz) \quad (5.51)$$

en la cual S es una cantidad debida a un flujo deslizante extra y depende de la sustancia en el sistema y \underline{J}' es una constante (si el gradiente de presión es pequeño).

La segunda parte de la ecuación (5.51) y (5.49) del lado derecho son las contribuciones del flujo de Poiseuille al flux total, (más deslizante en medio poroso).

No existen sin embargo, actualmente muchos tratamientos para este mecanismo en el transporte dentro de sistemas sólidos porosos.

De la ecuación (5.51) la contribución que es equivalente a la ecuación de Poiseuille es la ecuación (5.52) la cual es conocida como flujo de Poiseuille :

$$D_p = \frac{Pr^2}{8\mu} \quad (5.52)$$

Su contribución es dominante en radios de poro del orden de magnitud de 10^{-5} a 10^{-4} cm.

NOMENCLATURA CAPITULO VI

A

- A : Constante de la ecuación (6.69).
 A_p : Superficie per partícula.
 a : Constante de la ecuación (6.80).

B

- $(Bi)_h$: Número adimensional Biot de calor.
 $(Bi)_m$: Número adimensional Biot de masa.
 b : Constante de la ecuación (6.80).
 b : Perímetro mojado.

C

- C_1 : Constante en la ecuación (6.121).
 C_A : Concentración molar de la especie A.
 C_{A_s} : Concentración molar de la especie A en la superficie.
 C_{A_∞} : Concentración molar de A en el seno del fluido.
 C_f : Coeficiente de fricción.
 C_p : Capacidad calorífica a presión constante.

D

- D : Diámetro.
 D_{AB} : Coeficiente de difusión binario.
 Deq : Diámetro equivalente de las partículas.
 D_{yz} : Tensor dispersional.
 d_p : Diámetro de partícula.

F

- f : Factor de fricción.
- $f(\eta)$: Función adimensional de líneas de corriente.
- $(-f_s/2)$: Parámetro límite de superficie.
- f_v : Factor de fricción que es la relación entre la caída de presión y la ~~disipación~~ disipación viscosa.

G

- Gr : Número adimensional de Grashof.
- g : Constante de gravitación universal.
- g_c : Constante de transformación.

H

- H : Parámetro para caída de presión en flujo a dos fases.
- H_f : Término de disipación de energía.
- h : Cabeza del fluido.

J

- J_d : Factor de transferencia de masa convectiva.
- J_h : Factor de transferencia convectiva de calor.

K

- k_1 : Constante de la ecuación (6.96).
- k_2 : Constante de la ecuación (6.97).
- k_c : Coeficiente convectivo de transferencia de masa.
- k_c : Constante para caída de presión, pérdidas cinéticas (6.106).

- k_e : Conductividad térmica efectiva.
 k_f : Constante para caída de presión por pérdidas por fricción.

L
 L : Longitud característica.
 l : Longitud característica asociada con los espacios del poro.

M
 m : Constante de la ecuación (6.69).
 m_s : Pendiente de $(-f_s/2)$ evaluada en $y=0$.

N
 $\frac{N_A}{A}$: Flux molar del componente A.
 $Nu_{(M)_h}$: Número Adimensional de Nusselt.

P
 P : Presión.
 Pe_p : Número adimensional de Peclet en el sistema poroso.
 Pr : Número adimensional de Prandtl.

R
 R_A : Término de reacción,, base molar.
 Re : Número adimensional de Reynolds.
 Re' : Número adimensional de ~~Reynolds~~ efectivo.
 Re'' : Número adimensional de Reynolds modificado.

S

- S : Area de sección transversal para flujo.
 Sc : Número adimensional de Schmidt.
 Sh : Número adimensional de Sherwood.
 St : Número adimensional de Stanton.

T

- T : Temperatura.
 T_s : Temperatura en la superficie.
 T_∞ : Temperatura en δ_L .
 t : Tiempo.

U

- U : Velocidad promedio de un fluido.
 U_s : Velocidad superficial de flujo.

V

- V : Volumen total.
 V_f : Volumen del fluido.
 V_p : Volumen del poro por partícula.
 V_∞ : Velocidad en δ .
 \underline{v} : Velocidad.
 v_s : Velocidad en la superficie.
 v_x : Velocidad en la dirección x.

W

W_{Ai} : Flujo molar del componente A en el punto i.

W_f : Trabajo aplicado de o hacia el sistema.

X

x : Primera coordenada rectangular.

Y

y : Segunda coordenada rectangular.

Z

Z : Coordenada para indicar la altura.

z : Tercera coordenada rectangular.

LETRAS GRIEGAS

α	:	Difusividad térmica.
$\alpha(x_1)$:	Distribución de volumen de huecos.
δ	:	Energía total perdida por fricción en un lecho.
δ	:	Espesor de la película hidrodinámica, ecuación (6.14).
δ_c	:	Espesor de la película de concentración.
δ_t	:	Espesor de la película térmica.
δ_{LG}	:	Energía total perdida en el flujo de fases gas-líquido.
∇	:	Operador Nabla.
ϵ	:	Porosidad en un medio poroso o fracción de huecos en un lecho.
η	:	Parámetro de similaridad.
θ	:	Tiempo adimensional.
θ_L	:	Holdup ó fracción del volumen libre disponible para el flujo del líquido.
μ	:	Viscosidad.
ν	:	Viscosidad cinemática.
ξ	:	Energía total perdida en un balance de energía.
ρ	:	Densidad.
ρ	:	Columna del líquido en la ecuación (6.118).
X	:	Relación cuadrática de las caídas de presión de las fases líquida y gas.
ψ	:	Función de líneas de corriente.

CAPITULO VI

PROCESOS DE TRANSPORTE EXTERNOS

INTRODUCCION

Hasta este momento se han estudiado solo los procesos de transporte involucrados en el transporte de masa dentro de la partícula. Sin embargo para tener un panorama más amplio deben considerarse por separado los procesos de transporte externos. Tal es el caso de la transferencia de masa y energía convectivas, la dispersión y la hidrodinámica que presentan los fluidos moviéndose en un medio poroso.

El primer tema a ser tratado en este capítulo es el de transferencia de masa convectiva en el cual se consideran diferentes métodos de análisis; el análisis dimensional, los modelos de capa límite de concentración y las analogías de transferencia de momentum, energía y masa, además de presentar las correlaciones más relevantes para la predicción del coeficiente de transferencia convectiva de masa.

El siguiente apartado corresponde a la transferencia convectiva de energía, la cual presenta prácticamente las mismas características que el caso anterior y sirve para conocer los gradientes de temperatura y el flux de calor dentro del lecho poroso.

La dispersión axial y longitudinal dan una medida de la desviación del modelo de flujo tapón, es decir, indica los gradientes de masa

involucrados en el lecho mismo a lo largo de su longitud axial o radial donde el problema es la evaluación del coeficiente de dispersión definido a partir de un modelo de tipo Fickiano.

Para complementar los estudios dentro del lecho poroso se prosigue con el entendimiento de la hidrodinámica del fluido moviéndose a través del empaque. En este apartado se discute el cálculo de la caída de presión tanto para una fase simple como para dos fase fluyendo juntas, de importancia por ejemplo en la hidrodesulfuración.

6.1 TRANSFERENCIA DE MASA FLUIDO-SOLIDO.

En esta etapa del proceso global de transporte, el mecanismo que se manifiesta es la convección debida al movimiento del fluido sobre una superficie sólida, siendo referido en la literatura sobre el tema simplemente como transferencia de masa sólido-fluido, sin especificarse que es por convección.

La expresión correspondiente al flux convectivo molar para la especie A es :

$$N_A = k_c (C_{AB} - C_A) \quad (6.1)$$

donde k_c es el coeficiente convectivo de transferencia de masa y la diferencia de concentraciones para la especie A es entre la superficie (C_{AB}) y algún punto en el seno del fluido (C_A).

El movimiento del fluido puede deberse a algún agente externo (convección forzada) o a una diferencia de densidades en el sistema (convección libre). Así, dependiendo de las condiciones hidrodinámicas y/o térmicas del sistema, se pueden tener los regímenes de flujo laminar o turbulento.

Como al tenerse el flujo sobre una superficie sólida se origina una película de fluido en la que el régimen es laminar y se tienen moléculas adheridas a la pared (moléculas estacionarias), la difusión molecular está relacionada con el transporte convectivo, aún y cuando el régimen hidrodinámico en el seno del fluido sea turbulento.

Considerando la transferencia de masa convectiva desde un sólido a un fluido (fig. 6.1), en la película se tiene ;

$$N_A = k_c (c_{AB} - c_{A_\infty}) \quad (6.2)$$

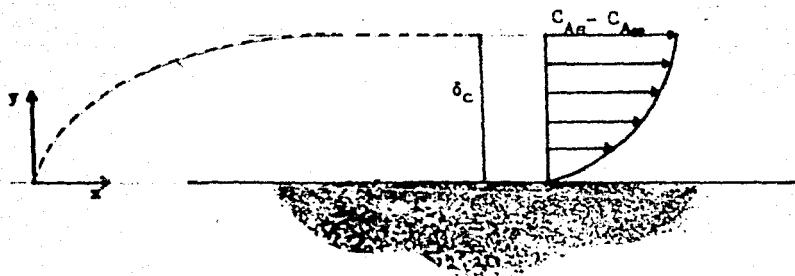


Fig. 6.1 Perfil de concentraciones asociado al flujo sobre una placa plana

siendo $C_{A\infty}$ la concentración al espesor mayor al de la película de concentración δ_c , es decir en la corriente del fluido.

Pero en la superficie la transferencia se realiza por difusión molecular, esto es:

$$N_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dy} \Big|_{y=0} \quad (6.3)$$

si C_{A_B} es constante

$$N_A = -D_{AB} \frac{d(c_A - c_{A_B})}{dy} \Big|_{y=0} \quad (6.4)$$

igualando las ecuaciones (6.2) y (6.4)

$$k_c(c_{A_B} - c_{A\infty}) = - \frac{D_{AB} d(c_A - c_{A_B})}{dy} \Big|_{y=0} \quad (6.5)$$

reordenando y multiplicando por una longitud característica L:

$$\frac{k_c L}{D_{AB}} = - \frac{d(c_A - c_{A_B})/dy \Big|_{y=0}}{(c_{A_B} - c_{A\infty})/L} \quad (6.6)$$

Esta ecuación define al número adimensional de Sherwood, el cual representa:

$$Sh = \frac{\text{Resistencia a la transferencia de masa por difusión}}{\text{Resistencia a la transferencia de masa por convección}}$$

6.1.1 EVALUACION DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA k_c .

El coeficiente de transferencia de masa convectiva k_c , es una función de las propiedades del fluido, del régimen hidrodinámico y de la geometría del sistema, y su evaluación se realiza por diferentes métodos que pueden agruparse en:

1. Análisis dimensional.
2. Modelos de capa límite de concentración.
3. Analogías de transferencia de momentum, energía y masa.

En cada uno de estos métodos se recurre a las similitudes entre los procesos de transporte .

1. Análisis dimensional.

Al igual que en el análisis de cualquier otro fenómeno mediante esta técnica, se plantean las variables que influyen en éste, así para k_c , se tienen las propiedades del fluido , la hidrodinámica y la geometría.

Propiedades del fluido e hidrodinámica :

Densidad	ρ
Viscosidad	μ
Velocidad	v
Difusividad	D_{AB}

Se aplica algún método de análisis dimensional como el de Rayleigh o Buckingham y se analizan los grupos adimensionales obtenidos. Finalmente se hacen pruebas con datos experimentales.

Debe tenerse presente que estos métodos, al igual que en otras disciplinas, son de gran utilidad cuando se carece de información sobre los fenómenos a analizar, y en este caso fueron de gran utilidad al realizar los primeros intentos en el estudio de k_c , pero posteriormente al haberse obtenido la información básica, se recurre a otros métodos. De este tipo de análisis surgieron relaciones como :

$$\text{Sh} = \text{Sh} (\text{Re}, \text{Sc}) \quad \delta \quad \text{Sh} = \text{Sh} (\text{Gr}, \text{Sc})$$

$$\text{Sc} = \nu / D_{AB} \quad \gamma \quad \text{Gr} = L^3 \rho \Delta \rho_A / \mu^2$$

2. Análisis de capa límite de concentración.

Con estos modelos se analiza a la capa límite de concentración a partir de estudios para la capa límite hidrodinámica y por similitud entre procesos de transferencia se postula la solución de la ecuación de transferencia de masa convectiva.

2.1 Análisis exacto de la capa límite de concentración. Solución de Blasius.

Considerando un fluido de densidad constante que se mueve laminarmente sobre una capa plana (fig 6.2), de la ecuación de continuidad para este tipo de fluidos se tiene que :

$$\nabla \cdot \underline{v} = 0 \quad (6.7)$$

Analizando el flujo bidimensional

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0 \quad (6.8)$$

Bajo condiciones de régimen permanente y asumiendo que los coeficientes fenomenológicos (ν, D_{AB}) son constantes. La ecuación de movimiento para ρ y μ constantes (Navier-Stokes) es :

$$\rho \left[\frac{\partial \underline{v}}{\partial t} + \underline{v} \cdot \nabla \underline{v} \right] = - \nabla P + \mu \nabla^2 \underline{v} + \rho \underline{g} \quad (6.9)$$

Haciendo un análisis del orden de magnitud se observa que $\partial^2 v_x / \partial x^2 \ll \partial^2 v_y / \partial y^2$, por lo que :

$$\rho \left(v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) = \mu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}$$

$$v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \quad (6.10)$$

Las ecuaciones (6.8) , (6.10) y $\partial P/\partial y$ se conocen como ecuaciones de Prandtl de capa límite y surgen del análisis del orden de magnitud.

La ecuación de transferencia de masa (2.25), para coeficiente de difusión constante es:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = - \{ \nabla \cdot (C_A \underline{v}) \} + D_{AB} \nabla^2 C_A + R_A \quad (2.25)$$

Debido a la ausencia de reacción, por ser a régimen permanente y debido al orden de magnitud de $\partial^2 C_A / \partial x^2 \ll \partial^2 C_A / \partial y^2$ se tiene que :

$$v_x \frac{\partial C_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial C_A}{\partial y} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} \quad (6.11)$$

Las condiciones a la frontera en forma adimensional son :

Momentum

$$a \quad y = 0 \quad \frac{v_x - v_B}{v_\infty - v_B} = 0 \quad (6.12a)$$

Masa

$$a \quad y = 0 \quad \frac{c_A - c_{As}}{c_{A\infty} - c_{As}} = 0 \quad (6.12b)$$

Momentum

$$a \quad y = \infty \quad \frac{v_x - v_B}{v_\infty - v_B} = 1 \quad (6.13a)$$

Masa

$$a \quad y = \infty \quad \frac{c_A - c_{As}}{c_{A\infty} - c_{As}} = 1 \quad (6.13b)$$

Al comparar las ecuaciones (6.10) y (6.11) se puede observar igual

topología, por lo que las soluciones obtenidas deben ser análogas y puede plantearse que las soluciones son iguales cuando los gradientes de las propiedades correspondientes son iguales y también lo son las magnitudes de los coeficientes fenomenológicos, es decir, $S_c = \nu / D_{AB} = 1$. De acuerdo a lo antes descrito, la solución de Blasius a la película hidrodinámica, ecuación (6.10), es aplicable a la película de concentración, ecuación (6.11), bajo las restricciones antes mencionadas.

Blasius (1908) resolvió el flujo isotérmico sin gradientes de presión sobre una placa plana, utilizando las ecuaciones de Prandtl para la capa límite.

Considerando la capa límite hidrodinámica (fig. 6.2) se tiene que para diferentes posiciones en la dirección x , los perfiles de velocidad son similares y se relacionan también en la dirección y . El espesor de la capa límite hidrodinámica tiene una fuerte influencia sobre el perfil de velocidades, por lo que se puede plantear de acuerdo al principio de similitud que:

$$\frac{v_x}{v_\infty} = \phi_1 \left(\frac{y}{\delta} \right) \quad (6.14)$$

Blasius determinó experimentalmente que δ es directamente proporcional a la raíz cuadrada del producto de la coordenada en x y la viscosidad cinemática, mientras que, Callander (1902) demostró que δ es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de v_∞ , por lo que, la ecuación (6.14) adopta la siguiente forma:

$$\frac{v_x}{v_\infty} = \phi_2 \left(y \left[\frac{v_\infty}{\nu x} \right]^{\frac{1}{2}} \right) \quad (6.15)$$

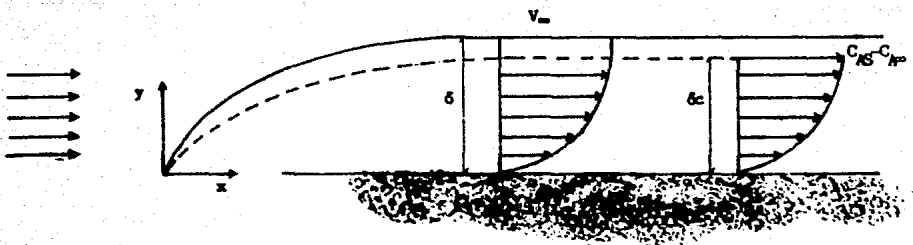


Fig. 6.2 Capas límite hidrodinámica y de concentración asociadas al flujo laminar sobre una placa plana.

de lo cual se define el parámetro de similitud η :

$$\eta = y \left[\frac{\psi_{\infty}}{\nu x} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6.16)$$

que permite relacionar las coordenadas x e y .

Para encontrar la relación entre v_x y v_y se utiliza la ecuación (6.8) y se introduce la función de líneas de corriente ψ . De la ecuación (6.8)

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} = - \frac{\partial v_y}{\partial y} \quad (6.17)$$

por definición

$$v_x = \frac{\partial \psi}{\partial y} \quad (6.18)$$

por lo que :

$$\frac{\partial v_y}{\partial y} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \psi}{\partial y} \right) = - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} (v_y + \frac{\partial \psi}{\partial x}) = 0 \quad (6.19)$$

$$v_y + \frac{\partial \psi}{\partial x} = \text{cte} = 0 \quad (6.20)$$

siendo hecha la igualdad a cero para satisfacer la ecuación (6.17).

de donde :

$$v_y = - \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (6.21)$$

Considerando una función adimensional de líneas de corriente $f(\eta)$, que satisfaga la ecuación de continuidad, ecuación (6.8).

$$f(\eta) = \frac{\psi}{\sqrt{\nu x} V_{\infty}} \quad (6.22)$$

$$\psi = \sqrt{\nu x} V_{\infty} f(\eta) \quad (6.23)$$

Al tener estas relaciones se desarrollan los términos de la ecuación (6.10).

$$a) \quad v_x = \frac{\partial \psi}{\partial y} = \sqrt{v_x v_\infty} \frac{\partial f}{\partial \eta} \frac{d\eta}{dy} \quad (6.24)$$

De la ecuación (6.16)

$$\frac{d\eta}{dy} = \left(\frac{v_\infty}{v_x} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.25)$$

por lo que

$$v_x = \sqrt{v_x v_\infty} \left(\frac{v_\infty}{v_x} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\partial f}{\partial \eta}$$

$$v_x = v_\infty f' \quad (6.26)$$

$$b) \quad \frac{\partial v_x}{\partial x} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left[v_\infty \frac{\partial f}{\partial \eta} \right]$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial \eta} \left(v_\infty \frac{\partial f}{\partial \eta} \frac{d\eta}{dx} \right)$$

$$= v_\infty \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} \frac{d\eta}{dx} \quad (6.27)$$

De la ecuación (6.16)

$$\frac{d\eta}{dx} = y \left(\frac{v_\infty}{v} \right)^{\frac{1}{2}} \left(-\frac{1}{2x^{\frac{3}{2}}} \right) \quad (6.28)$$

Despejando a y de la ecuación (6.16) y sustituyendo en la ecuación (6.28)

$$\frac{d\eta}{dx} = \frac{\eta}{\left(\frac{v_\infty}{v_x} \right)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{v_\infty}{v} \right)^{\frac{1}{2}} \left(-\frac{1}{2x^{\frac{3}{2}}} \right)$$

$$\frac{d\eta}{dx} = -\frac{\eta}{2x} \quad (6.29)$$

Sustituyendo la ecuación (6.29) en (6.27)

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} = -\frac{\eta v_\infty}{2x} f'' \quad (6.30)$$

Por desarrollos similares se tiene que:

$$c) \frac{\partial v_x}{\partial y} = v_\infty \left(\frac{v_\infty}{v_x} \right)^{\frac{1}{2}} f'' \quad (6.31)$$

$$d) \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} = \frac{v_\infty^3}{v_x} f''' \quad (6.32)$$

$$e) v_y = \frac{1}{2} \left(\frac{v_\infty v_\infty}{x} \right)^{\frac{1}{2}} (\eta f' - f) \quad (6.33)$$

Sustituyendo las ecuaciones correspondientes en la ecuación (6.10) y simplificando se tiene que:

$$2f''' + f f'' = 0 \quad (6.34)$$

con condiciones a la frontera

$$a \quad \eta=0 \quad f = f' = 0 \quad (6.35)$$

$$a \quad \eta \rightarrow \infty \quad f' = 1 \quad (6.36)$$

La solución a este modelo la realizó Blasius utilizando una expansión en series para obtener a $f(\eta)$ en $\eta=0$, y una solución asintótica en $\eta \rightarrow \infty$. Desarrollando un trabajo similar, Howart (1938), obtuvo una solución más exacta al modelo, (fig 6.3).

De acuerdo a esas soluciones y considerando la analogía con la transferencia de masa:

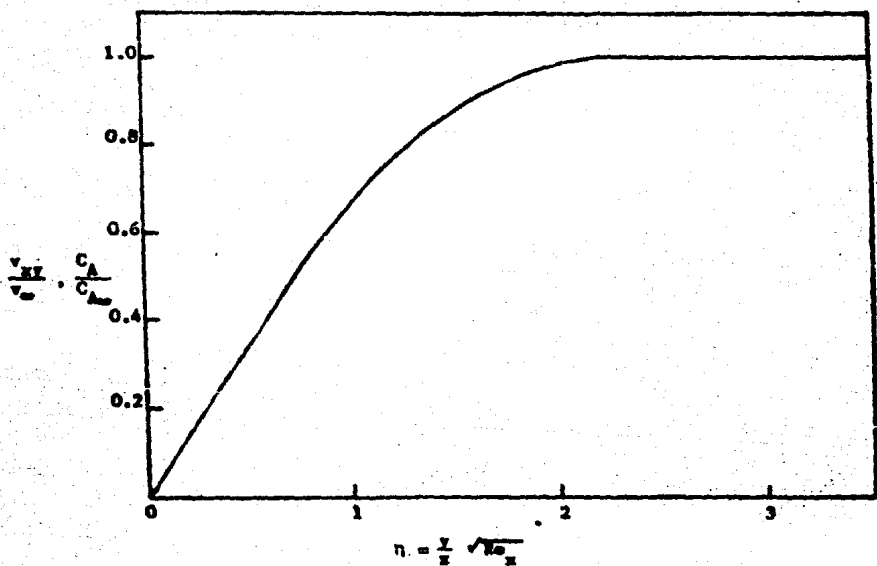


Fig. 6.3 Solución de Blasius-Hewarth.

$$f' = \frac{v_x - v_{x_B}}{v_\infty - v_{x_B}} = \frac{c_A - c_{A_B}}{c_{A_\infty} - c_{A_B}} \quad (6.37)$$

$$\eta = y \left(\frac{v_\infty}{\nu x} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{y}{x} \sqrt{Re_x} \quad (6.38)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{df'}{d\eta} \right|_{\eta=0} = f''(0) &= \frac{d \left\{ \frac{(v_x - v_{x_B}) / (v_\infty - v_{x_B})}{(y/x) \sqrt{Re_x}} \right\}}{d \left\{ \frac{(c_A - c_{A_B}) / (c_{A_\infty} - c_{A_B})}{(y/x) \sqrt{Re_x}} \right\}} = 0.332 \quad (6.39) \end{aligned}$$

reordenando

$$\frac{d(c_A - c_{A_B})}{dy} = (c_{A_\infty} - c_{A_B}) \frac{0.332}{x} \sqrt{Re_x} \quad (6.40)$$

sustituyendo en la ecuación (6.6) se tiene que

$$\frac{kc_x}{D_{AB}} = 0.332 \sqrt{Re_x} \quad (6.41)$$

Bajo en análisis desarrollado, esta ecuación se restringe a sistemas con $Sc=1$ y con una velocidad de transferencia de masa baja, de tal forma que no se altere el perfil de velocidades predicho por Blasius.

El proceso de transferencia de momentum por convección no solo es análogo al de transferencia de masa, sino que también lo es al de transferencia convectiva de energía, y la ecuación análoga a las ecuaciones (6.10) y (6.11) es:

$$v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \quad (6.42)$$

con condiciones a la frontera

$$\text{a } y=0 \quad \frac{T - T_s}{T_\infty - T_s} = 0 \quad (6.43a)$$

$$\text{a } y \rightarrow \infty \quad \frac{T - T_s}{T_\infty - T_s} = 1 \quad (6.43b)$$

Como es evidente, en este caso también es aplicable la solución de Blasius y se restringe para $Pr=(\nu/\alpha)=1$.

Heartnett y Eckert (1957) obtuvieron las soluciones de las ecuaciones para el transporte convectivo en una capa límite (6.10), (6.11) y (6.42) y presentan los perfiles de velocidad, concentración y temperatura adimensionales, en función del parámetro de similitud (η) y del parámetro límite superficial ($-f_s/2$) que surge de evaluar a v_y en $y=0$, es decir $v_{y_{st}}$ (fig. 6.4). De la ecuación (6.33), al sustituir las expresiones de η y f' :

$$v_y = \frac{1}{2} \left[\frac{v v_\infty}{x} \right]^{\frac{1}{2}} \left(\frac{y}{x} \sqrt{Re_x} - \frac{v_x}{v_\infty} - f \right)$$

evaluando en $y=0$

$$v_{y_s} = - \frac{f_s}{2} \left[\frac{v v_\infty}{x} \right]^{\frac{1}{2}}$$

finalmente

$$(-f_s/2) = \frac{v_{y_s}}{v_\infty} \sqrt{Re_x} \quad (6.44)$$

El valor del parámetro límite superficial puede ser positivo, negativo o cero. Si es positivo, representa el transporte de la placa plana hacia el fluido, si es negativo representa el proceso inverso y el valor de cero indica que no hay transporte. Debido a lo cual, cuando el valor

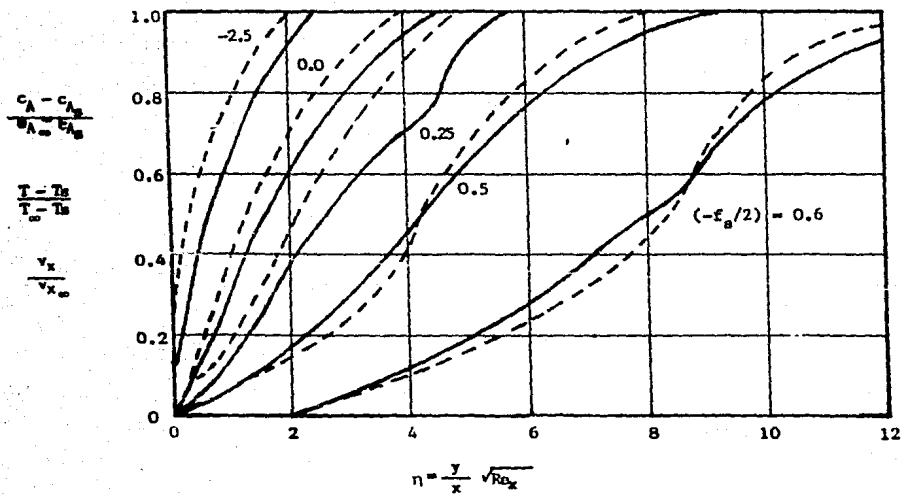


Fig. 6.4 Perfiles adimensionales de concentración, temperatura y velocidad para el modelo de capa límite con flujo laminar sobre una placa plana.

— Pr = Sc = 0.7

- - - Pr = Sc = 1.0

$\frac{v_x}{v_{x_\infty}}$ = solo para Pr = Sc = 1.0

del parámetro libre superficial tiende a cero, el efecto de la velocidad de transferencia de masa o calor sobre el perfil de velocidades es despreciable.

En la fig. 6.4, las líneas continuas corresponden a los perfiles adimensionales de temperatura para $Pr=0.7$ y los de concentración para $Sc=0.7$, mientras que las líneas discontinuas representan dichos perfiles para $Pr=1$ y $Sc=1$, además de que en este último caso representan además al perfil adimensional de velocidades.

Por las analogías establecidas se tiene que los perfiles de concentración y temperatura son semejantes cuando $Sc=Pr$, ó $Le=Pr/Sc = 1$.

Pohlhausen determinó que para la transferencia de calor en una película sobre una placa plana, cuando el régimen hidrodinámico es laminar, la relación entre los espesores de las películas hidrodinámica (δ) y térmica (δ_t) es

$$\delta/\delta_t = Pr^{\frac{1}{3}} \quad (6.45)$$

por lo que para considerar una extensión de la solución de Blasius para sistemas con $Sc \neq 1$, se utiliza la relación análoga entre los espesores de las capas límite hidrodinámica (δ) y de concentración (δ_c).

$$\delta/\delta_c = Sc^{\frac{1}{3}} \quad (6.46)$$

La relación corregida se obtiene al efectuar el producto entre η y $Sc^{\frac{1}{3}}$ y haciendo el desarrollo análogo al efectuado anteriormente, así la ecuación (6.40), toma la forma

$$\frac{d(c_A - c_{A_s})}{dy} = (c_{A_\infty} - c_{A_s}) \frac{0.332}{x} \sqrt{Re_x} Sc^{\frac{1}{3}} \quad (6.47)$$

sustituyendo en la ecuación (6.6)

$$\frac{k_c x}{D_{AB}} = 0.332 \sqrt{Re_x} Sc^{1/3} \quad (6.48)$$

Esta ecuación se aplica para un amplio rango de Sc , pero la restricción de baja transferencia de masa aún debe cumplirse. En la fig. 6.4, cuando $(-f_g/2)=0$, se tiene que la pendiente de la curva en $y=0$ es 0.332, lo cual concuerda con la solución de Blasius, por lo que se plantea que en general para $(-f_g/2) \neq 0$, es decir cuando la transferencia de masa no es despreciable:

$$\frac{k_c x}{D_{AB}} = m_s \sqrt{Re_x} Sc^{1/3} \quad (6.49)$$

Donde m_s es la pendiente de la curva $(-f_g/2)$ correspondiente, evaluada en la superficie, $y=0$.

2.2 Análisis aproximado de la película de concentración.

El análisis del apartado 2.1 corresponde a la transferencia de masa convectiva, entre una placa plana y un fluido bajo régimen laminar, pero si las condiciones hidrodinámicas o geométricas son distintas, es poco común el desarrollo del análisis exacto del sistema, como lo hizo Blasius.

Para estos sistemas se ha utilizado un análisis aproximado desarrollado por Von Karman para el estudio de la capa límite hidrodinámica y extendido al análisis de la capa límite de concentración.

Para obtener la solución aproximada se hace un balance de masa

en el elemento de volumen a analizar (fig. 6.5). El elemento de volumen tiene una altura δ_c , un ancho Δx y un espesor w .

El balance de masa en base molar es:

$$W_{A1} + W_{A3} + W_{A4} = W_{A2} \quad (6.50)$$

W_{A1} Flujo molar que entra en el elemento de volumen en x por el movimiento del fluido dentro de la capa límite.

W_{A3} Flujo molar que entra al elemento de volumen desde el exterior de la capa límite.

W_{A4} Flujo molar que entra al elemento de volumen transferido desde el sólido.

W_{A2} Flujo molar que sale del elemento de volumen en $x+\Delta x$ por el movimiento del fluido dentro de la capa límite.

Determinando la velocidad de transferencia de masa en base molar para el componente A, en cada superficie se tiene que:

$$W_{A1} = \int_{y=0}^{\delta_c} \int_{z=0}^w c_A v_x dz dy \Big|_x \quad (6.51a)$$

$$W_{A2} = \int_{y=0}^{\delta_c} \int_{z=0}^w c_A v_x dz dy \Big|_{x+\Delta x} \quad (6.51b)$$

$$W_{A3} = c_A \left[\frac{\partial}{\partial x} \int_{y=0}^{\delta_c} \int_{z=0}^w v_x dz dy \right] \Delta x \quad (6.51c)$$

$$W_{A4} = k_c (c_{A_s} - c_{A_\infty}) \Delta x w \quad (6.51d)$$

Si el espesor del elemento de volumen es unitario, $w=1$ unidad de longitud y la ecuación (6.50) es:

$$\int_{y=0}^{\delta_c} c_A v_x dy \Big|_x + c_{A_\infty} \left[\frac{\partial}{\partial x} \int_{y=0}^{\delta_c} v_x dy \right] \Delta x + k_c (c_{A_s} - c_{A_\infty}) \Delta x = \int_{y=0}^{\delta_c} c_A v_x dy \Big|_{x+\Delta x}$$

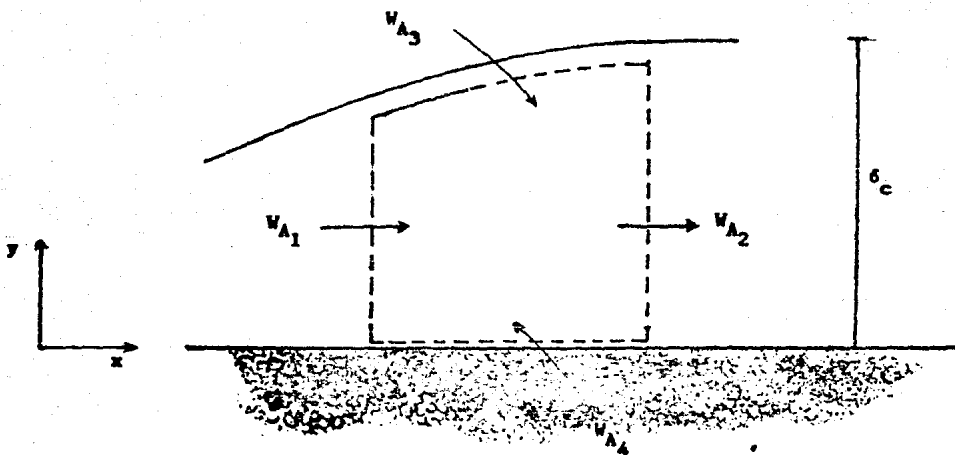


Fig. 6.5 Volumen de control (vista bidimensional)
para la capa límite de concentración.

dividiendo entre Δx y reordenando:

$$\frac{\int_{y=0}^{\delta_c} c_A v_x dy \Big|_{x+\Delta x} - \int_{y=0}^{\delta_c} c_A v_x dy \Big|_x}{\Delta x} + k_c (c_{A_S} - c_{A_\infty})$$

tomando el límite cuando Δx tiende a cero:

$$\frac{d}{dx} \int_{y=0}^{\delta_c} c_A v_x dy = c_{A_\infty} \frac{d}{dx} \int_{y=0}^{\delta_c} v_x dy + k_c (c_{A_S} - c_{A_\infty})$$

finalmente

$$\frac{d}{dx} \int_{y=0}^{\delta_c} (c_A - c_{A_\infty}) v_x dy = k_c (c_{A_S} - c_{A_\infty}) \quad (6.52)$$

Para la solución de la ecuación (6.52) se deben sustituir los perfiles de velocidad y concentración e integrar, como generalmente se desconocen, se suponen y dependiendo de que tan adecuada sea esa suposición será la validez de la aproximación para k_c .

El perfil de velocidades que se suponga debe satisfacer las siguientes condiciones a las fronteras:

$$a \quad y=0 \quad v_x = 0 \quad (6.53a)$$

$$a \quad y=\delta \quad v_x = v_\infty \quad (6.53b)$$

$$a \quad y=\delta \quad \frac{\partial v_x}{\partial y} = 0 \quad (6.53c)$$

$$a \quad y=0 \quad \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} = 0 \quad (6.53d)$$

y el perfil de concentraciones

$$a \quad y=0 \quad c_A - c_{A_B} = 0 \quad (6.54a)$$

$$a \quad y=\delta_c \quad c_A - c_{A_B} = c_{A_\infty} - c_{A_B} \quad (6.54b)$$

$$a \quad y=\delta_c \quad \frac{\partial}{\partial y} (c_A - c_{A_B}) = 0 \quad (6.54c)$$

$$a \quad y=0 \quad \frac{\partial^2}{\partial y^2} (c_A - c_{A_B}) = 0 \quad (6.54d)$$

2.3. Analogías de Transferencia de Momentum, Energía y Masa.

Al estudiar los procesos de transferencia de Momentum, Energía y Masa se han planteado dos mecanismos de transferencia mediante los cuales se puede dar cualquiera de estos fenómenos, tales mecanismos son la difusión molecular y la convección, teniéndose un tercer mecanismo, la radiación, que se restringe a la transferencia de energía. Por lo anterior, se ha encontrado que las ecuaciones que describen algunos de los procesos de transporte por un mismo mecanismo, son similares.

Las semejanzas existentes entre estos procesos y en la topología de las ecuaciones ha originado que algunas de las soluciones que se han obtenido del estudio de un proceso de transporte en particular, puedan ser utilizadas para un sistema similar, tal y como se ha realizado en la solución exacta y aproximada de la ecuación (6.11).

El estudio de estas analogías es importante debido a que a través de ellas se puede determinar, en forma indirecta, el desarrollo

de algunos procesos poco conocidos debido a su dificultad de análisis o a que este sea incipiente.

Analogía de Reynolds.

O. Reynolds (1874) planteó que los mecanismos de transporte de energía y momentum eran semejantes y posteriormente (1883) presentó los resultados de sus trabajos sobre la fricción originada durante el flujo de fluidos en ductos y ésto posibilitó plantear cuantitativamente la analogía:

$$St = \frac{h}{\rho v_{\infty} Cp} = \frac{C_f}{2} \quad (6.55)$$

válida para $Pr=1$.

Para el caso de la transferencia de masa sobre la placa plana cuando $\delta = \delta_c$, por lo cual de acuerdo a la ecuación (6.46) es válido para $Sc=1$, y cuando el régimen es laminar, se tiene que:

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{v_x}{v_{\infty}} \right)_{y=0} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{c_A - c_{A_B}}{c_{A_0} - c_{A_B}} \right)_{y=0} \quad (6.56)$$

Sustituyendo las expresiones de la ley de la viscosidad de Newton y de la primera ley de Fick, en los gradientes de velocidad y concentración superficiales:

$$\frac{\partial v_x}{\partial y} = - \frac{\tau_w}{\mu} = - \frac{C_f}{\mu} \rho \frac{v_{\infty}^2}{2} \quad (6.57)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} (c_A - c_{A_B}) = - \frac{N_{A_B}}{D_{AB}} = - \frac{k_c (c_{A_B} - c_{A_0})}{D_{AB}} \quad (6.58)$$

por lo que:

$$\frac{1}{v_{\infty}} \frac{C_f}{u} \frac{\rho v_{\infty}^2}{2} = \frac{1}{(c_{A_B} - c_{A_{\infty}})} \frac{k_c (c_{A_B} - c_{A_{\infty}})}{D_{AB}} \quad (6.59)$$

de donde:

$$\frac{C_f}{2} = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \frac{k_c}{V_{\infty}} \quad (6.60)$$

como el análisis es válido para $Sc = \mu/\rho D_{AB} = 1$

$$\frac{C_f}{2} = \frac{k_c}{v_{\infty}} \quad (6.61)$$

Analogía de Chilton y Colburn

Esta analogía, como se analizará posteriormente, es la que más se ha aplicado en el estudio de la transferencia de masa por convección en medios porosos y se obtiene de la siguiente manera.

De la solución exacta para la placa plana se tiene que:

$$\frac{k_c x}{D_{AB}} = 0.332 \sqrt{Re_x} Sc^{\frac{1}{3}} \quad (4.48)$$

mientras que, de la solución de Blasius para la película hidrodinámica, se tiene:

$$C_f = \frac{0.664}{\sqrt{Re_x}} \quad (6.62)$$

combinando estas ecuaciones:

$$\frac{k_c x}{D_{AB}} = \frac{C_f}{2} Re_x Sc^{\frac{1}{3}} \quad (6.63.)$$

sustituyendo las expresiones del Re_x y Sc

$$\begin{aligned}
 \frac{C_f}{2} &= \frac{k_c x}{D_{AB} \left(\frac{v_\infty x}{\nu} \right) Sc^{\frac{1}{3}}} \\
 &= \frac{k_c \nu}{D_{AB} Sc^{\frac{1}{3}}} \\
 &= \frac{k_c}{v_\infty} Sc^{\frac{2}{3}} \qquad (6.64)
 \end{aligned}$$

La ecuación (6.64) fué desarrollada empíricamente por Chilton y Colburn (1934) y define al factor de transferencia de masa, J_d .

$$J_d = \frac{k_c}{v_\infty} Sc^{\frac{2}{3}}$$

Transferencia de masa fluido-partícula en lechos fijos

La transferencia de masa entre las partículas de un lecho y el fluido que se mueve a través de él es de gran importancia debido a que son parte de la información básica que se requiere para el análisis teórico y el diseño de un gran número de operaciones que se presentan en los procesos industriales. Así, en lechos empacados se puede presentar la transferencia de masa ya sea en la adsorción en procesos cromatográficos o de intercambio iónico, o en el caso de reactores de lecho empacado.

La determinación de los coeficientes de transferencia de masa convectiva (k_c) para los sistemas empacados tiene su antecedente en el análisis dimensional, los modelos de película y las analogías entre los procesos de transporte. Todo esto sirvió para plantear las bases

del análisis de estos sistemas, pero su desarrollo no ha permitido generalizar el uso de modelos debido a la dificultad de representar la hidrodinámica de los lechos empacados y posteriormente asociarla a la transferencia de masa, por lo que se ha recurrido a la obtención y correlación de datos experimentales.

Determinación del factor de transferencia de masa convectiva.

Durante los últimos cuarenta años se han publicado un gran número de estudios sobre la transferencia de masa en lechos, los cuales son generalmente trabajos experimentales con algún sistema partícula-fluido específico y apartir del cual, utilizando la analogía de Chilton y Colburn (1934) o alguna modificación de esta, se determina alguna correlación para el factor de transferencia de masa convectiva (J_d), definido por dichos investigadores.

Las velocidades de transferencia de masa para sistemas gaseosos se han determinado básicamente por absorción de vapores de líquidos por una corriente gaseosa y evaporación de líquidos de la superficie de partículas porosas, así como por la sublimación sobre corrientes gaseosas, mientras que para los sistemas líquidos la mayoría de los datos se han obtenido por la medición de las velocidades de dilución de sólidos en una corriente líquida. Además se han utilizado pero en forma mínima, la determinación por medición de la velocidad de adsorción, intercambio iónico o cristalización, así como la medición de la difusión usando un sistema electroquímico.

Por otra parte la correlación de datos experimentales se ha efectuado en función de grupos adimensionales como los números de Sherwood, Schmidt o algún número de Reynolds de partícula. Además se

han utilizado relaciones adimensionales como el diámetro de la partícula al del lecho o la relación entre el diámetro y la altura del lecho. También se han intentado correlacionar contra variables de operación como el diámetro de la partícula o la velocidad del fluido.

De todos los intentos realizados para lograr la mejor correlación de los datos se han obtenido diversas modificaciones en la forma de definir algunos parámetros, así por ejemplo aún y cuando generalmente al correlacionar con el Sc se considera el exponente $2/3$, obtenido en la analogía de Chilton y Colburn, para algunos casos se ha obtenido que al tomar un exponente de 0.58 el ajuste es mejor; Gaffney y Drew (1950). Así mismo el número de Reynolds de partícula se define originalmente considerando el flux másico o masa velocidad G con base en la sección transversal de la columna vacía, pero también se han utilizado la masa velocidad efectiva (G/ϵ) y $G/(1-\epsilon)$, esto es:

$$Re = D_p G / \mu \quad (6.65)$$

$$Re' = D_p G / \epsilon \mu \quad (6.66)$$

$$Re'' = D_p G / \mu (1 - \epsilon) \quad (6.67)$$

Estas expresiones han sido probadas para distintos sistemas, así el Re se ha utilizado para diferentes lechos fijos o fluidizados. El Re' se ha utilizado para lechos fijos y fué definido por McCune y Wilhelm (1949) al trabajar con fase líquida. También para fase líquida pero en lechos fluidizados, Ishino y Otake (1951), introdujeron al Re'' . Otra modificación es la establecida por Taecker y Hougen (1949) y Sengupta y Thodos (1962), esta es:

$$Re = G \sqrt{A_p} / \mu \quad (6.68)$$

donde A_p es el área superficial externa de la partícula.

Correlaciones de J_d en lechos fijos y fluidizados.

En un gran número de las investigaciones realizadas para determinar J_d tanto para sistemas gas-sólido o líquido-sólido, se ha estudiado la influencia de la altura, dilución y porosidad del lecho, obteniéndose lo siguiente:

1. Efecto de la altura del lecho.

Wilson (1966) realizó un estudio para líquidos en lechos fijos de 0.25", 0.5", 2" y 4" de altura, obteniendo para cada caso J_d y graficándolo contra el Re definido por la ecuación (6.65), (fig. 6.6). Las líneas de J_d para 0.25" y 0.5" de altura son 15% mayores que la línea para 2" a un $Re < 1.0$. Además para $Re = 0.1$ el J_d para una altura de 4" es ligeramente menor que para 2".

A un $Re > 1.0$ no se observa efecto alguno de la altura sobre J_d , pero para $Re < 1.0$ hay datos dispersos que sugieren un ligero efecto de la altura en J_d .

En este trabajo Wilson utilizó una capa de 2" de altura de empaque inerte en cada extremo del lecho, para evitar los efectos terminales, debido a que Sengupta (1962) en su trabajo en fase gaseosa para Re 500-2000 obtuvo resultados 30% mayores cuando no colocaba una capa de inertes, con respecto a cuando si la utilizaba. Esto demostró que cuando se presentan los efectos de entrada se incrementa el mezclado axial.

Bradshaw y Meyers (1963) realizaron un estudio en fase gaseosa para $Re > 400$ y determinaron que J_d permanecería constante para alturas

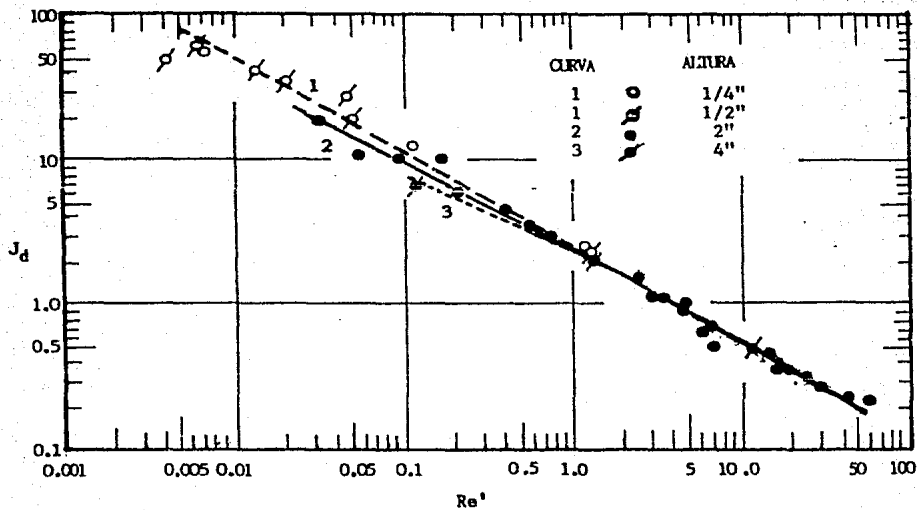


Fig. 6.6 Efecto de la altura del lecho sobre J_d

- 1 Altura del lecho 1/4" y 1/2", Wilson y Geankoplis (1966).
2. Altura del lecho de 2", Williamson Bezaire y Geankoplis (1963).
- 3 Altura del lecho de 4", Wilson y Geankoplis (1966).

de lecho de 1" a 4" si la fuerza impulsora media era obtenida por integración gráfica usando las concentraciones de entrada y salida, mientras que con la media logarítmica de concentraciones de entrada y salida los valores de J_d para lechos de 4" fueron 40% mayores que para 1". Bradshaw y Bennett (1961) trabajaron con gases en lechos de 5" y 10" de altura para Re 400-10000 y también corrigieron la fuerza impulsora media por integración numérica, estableciendo que para estos sistemas no hay efecto de la altura del lecho sobre J_d . De-Acetis et al (1960) llegaron a la misma conclusión al estudiar sistemas gaseosos en lechos de 1, 3 y 5 capas de empaque esférico para Re 15-2100.

McCune (1949) realiza el estudio para sistemas líquidos en lechos de 6", 11" y 18" de altura para Re 15-1440 y determina que no hay efecto de la altura sobre J_d .

2. Efecto de la dilución del lecho.

El término dilución se refiere a la inclusión de empaque inerte entre las partículas sólidas activas durante la transferencia de masa.

Wilson (1966) en su estudio para fase líquida determinó el efecto de la dilución del lecho, obteniendo la fig. 6.7, en la que se grafican los valores de J_d para lechos diluidos y se comparan con un lecho no diluido. Los J_d para los lechos diluidos son alrededor de 12% mayores que para un lecho equivalente, no diluido, con el mismo número de esferas.

Sin embargo, como posteriormente se analizará J_d es inversamente proporcional a la fracción de huecos del lecho (ϵ), $J_d \propto 1/\epsilon$, por lo que si se considera J_d para un lecho diluido que tiene un $\epsilon=0.402$ y un lecho regular con $\epsilon=0.436$, el término $J_d\epsilon$ para el lecho diluido es solo

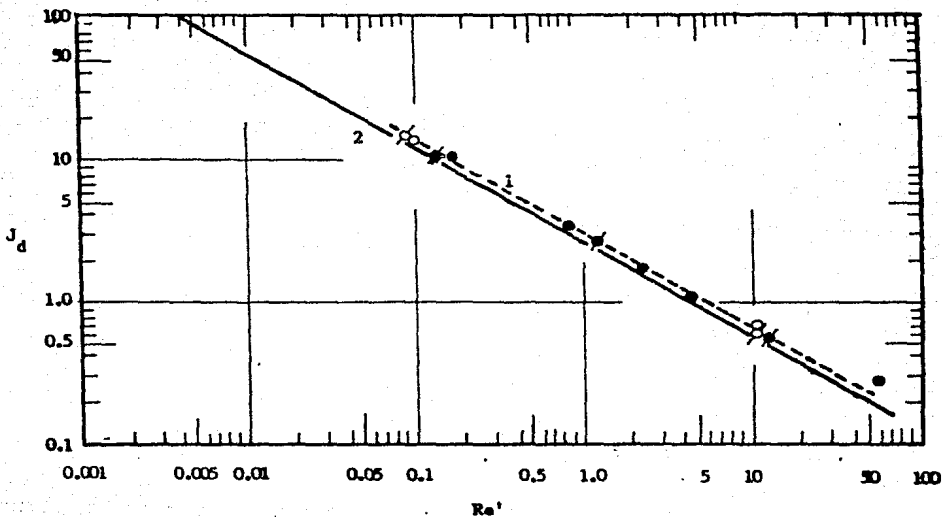


Fig. 6.7 Efecto de la dilución del lecho con esferas inertes sobre J_d , Wilson y Geankoplis (1966)

CURVA	RELACION DE DILUCION	NUMERO DE ESFERAS DE ACIDO BENZOICO
1 ○	10/1	184
1 ◊	2.5/1	735
1 ◊	10/1	735
1 ●	2.3/1	735
2 —	1/1 (sin diluir)	735 (lecho de 2')

3% mayor que para un lecho regular, debiéndose aclarar que el término dilución no necesariamente está relacionado con una fracción de huecos menor a la de un lecho normal. Debido a que el porciento de error antes mencionado puede considerarse dentro de los errores experimentales concluyen que para líquidos con $Re < 55$ no hay una diferencia significativa en los valores de J_d para lechos diluidos y regulares.

De-Acctis y Thodos (1960) en su estudio para fase gaseosa realizaron una comparación de J_d para lechos regulares, diluidos en proporciones 2 a 1 y 3 a 1, para Re 13-2100, estableciendo que no hay efecto de la dilución del lecho.

3. Efecto de la fracción de huecos del lecho ϵ .

El estudio del efecto de la fracción de huecos ϵ sobre J_d ha sido tal vez la variable más analizada. Así Weisman (1955), Ruckenstein (1962), Sengupta y Thodos (1962 a y b), Pfeffer (1964), Rowe y Claxton (1965), Wilson y Geankoplis (1966), Malling y Thodos (1967), Whitaker (1972), Gupta (1974) y Dwivedi y Upadhyay (1977), entre muchos otros, al considerar la relación de J_d con ϵ , llegan a diferentes conclusiones. Weisman (1955) incluye a ϵ en su correlación y determina que el exponente de este es función del Re . Gupta et al (1974) y Sengupta y Thodos (1962) establecen que $J_d \propto 1/\epsilon$. Pfeffer (1964) considera el efecto de la fracción de huecos a través de una función compleja en su expresión desarrollada analíticamente. Wilson y Geankoplis (1966) muestran como la función de Pfeffer puede reducirse a $J_d \propto 1/\epsilon$ sin causar error apreciable. Ruckenstein (1962) determinó que el Nusselt de transferencia de masa o Sherwood es inversamente proporcional a $\epsilon^{1.15}$. Malling y Thodos (1967) observaron que $J_d \propto 1/\epsilon^{1.19}$. Otros investigadores como Ergun (1952),

Chu et al (1953), Chu (1956), Frantz (1962), Hugmark (1972), Miyauchi (1972), Upadhyay y Tripathi (1975), solo han incluido ϵ en la definición de algunos grupos adimensionales basados en el diámetro hidráulico del lecho y la velocidad intersticial.

Dwivvdi y Upadhyay analizan un gran número de datos disponibles tanto para sistemas gas-sólido y líquido-sólido y observan como los datos de McConnachie (1963), Rowe y Claxton (1965) y Malling y Thodos (1967) muestran más claramente la influencia de ϵ sobre J_d (fig. 6.8). De esta figura toman dos Re arbitrarios, 200 y 1000, determinan J_d a distintas ϵ y grafican esta relación (J_d vs. ϵ) para cada uno de esos Re (fig. 6.9), obteniendo dos líneas paralelas con pendiente -1 , lo cual concuerda con lo establecido por Sengupta y Thodos (1962 a y b), Wilson y Geankoplis (1966) y Gupta et al (1974), $J_d \propto 1/\epsilon$. Para verificar esto, grafican ϵJ_d vs Re , Re' y Re'' , encontrando una disminución en el esparcimiento de los datos para las relaciones ϵJ_d vs Re o Re' y un mayor esparcimiento en el caso de Re'' . Probaron además las relaciones $\epsilon^{1.19} J_d$ y $\epsilon^{1.15} J_d$ vs Re , Re' o Re'' teniéndose el mismo comportamiento, sin mejorar el esparcimiento de los datos.

Rango de trabajos realizados.

A partir del trabajo de Gamson, Thodos y Hougen (1943), en el que a través de mediciones psicrométricas se determinó el factor de transferencia de masa J_d para Re 200-3750 en lechos fijos normales y diluidos, se han desarrollado un gran número de investigaciones para diferentes sistemas sólido-fluido, tanto para lechos fijos como fluidizados.

Algunos de estos trabajos se han realizado para intentar obtener correlaciones generales, con base en los datos disponibles, pero la

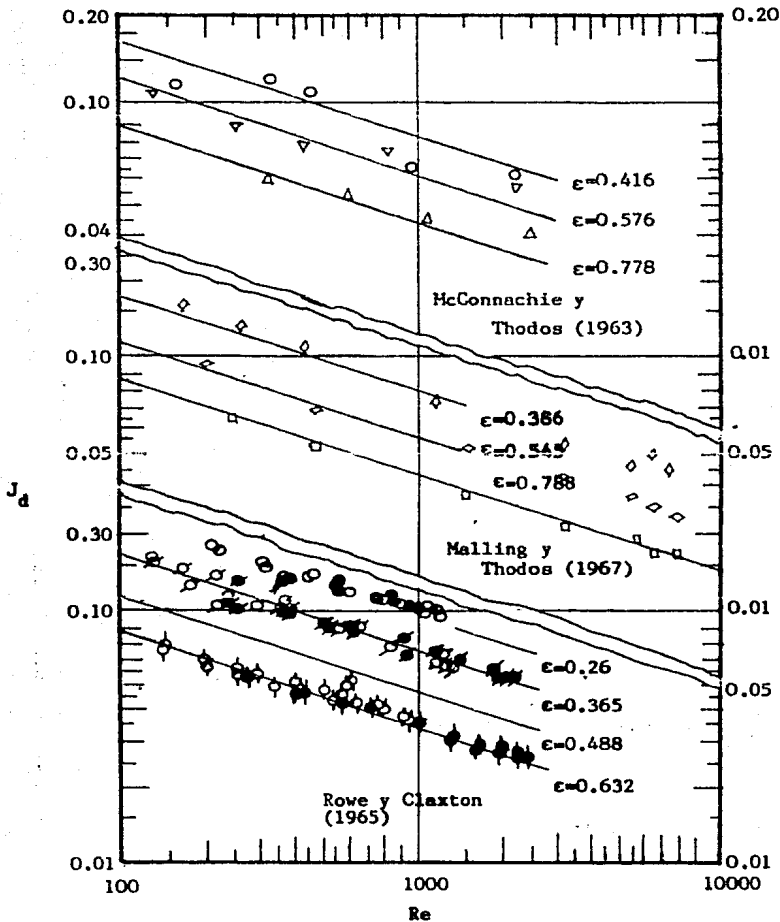


Fig. 6.8 Efecto de la fracción de huesos del lecho sobre el factor de transferencia de masa, J_d .
 Símbolos claros: Datos de la fase gaseosa.
 Símbolos oscuros: Datos de la fase líquida.

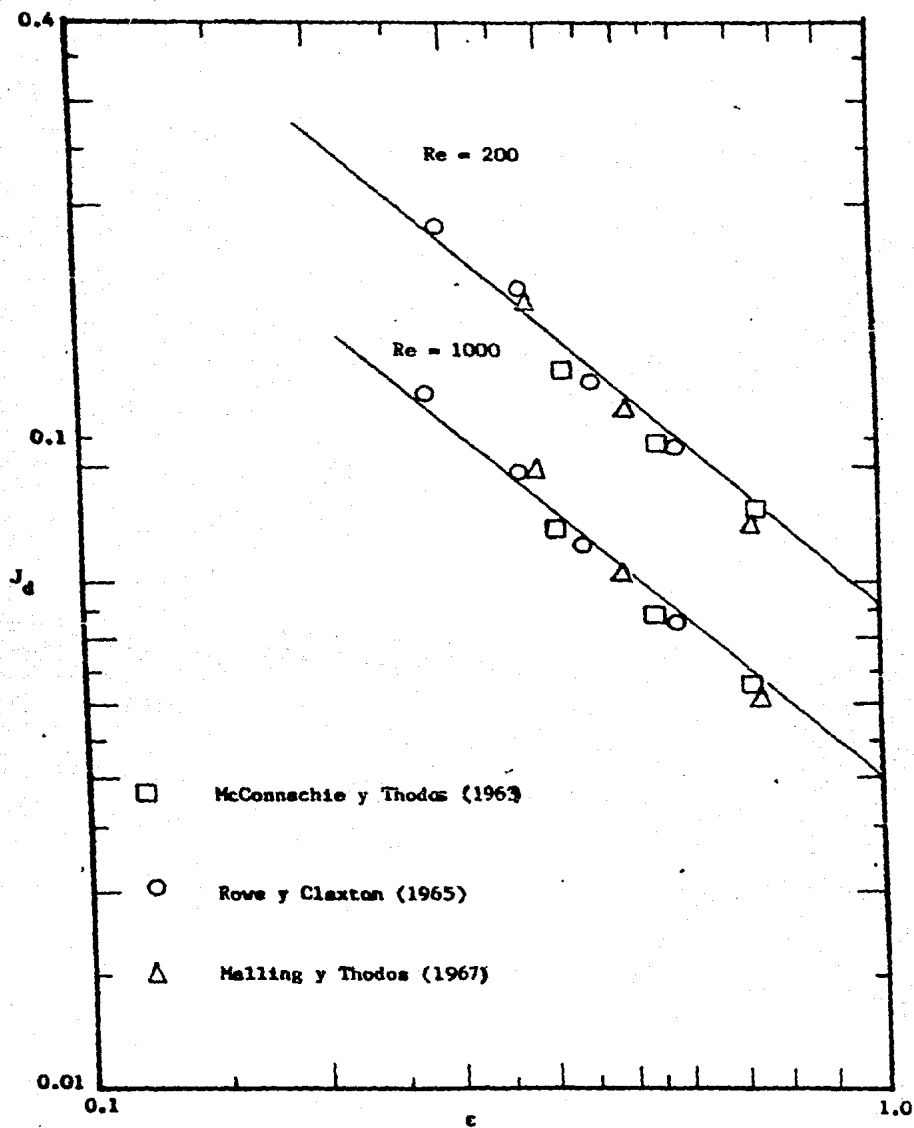


Fig. 6.9 Variación de J_d con ϵ .

mayoría solo consideran un número limitado de datos. Además en algunas ocasiones un mismo investigador cambia las bases de sus correlaciones de un trabajo a otro sin justificarlo. Esto ha originado que aún y cuando se plantean en la literatura diversas correlaciones generalizadas para gases y líquidos, deben analizarse sus límites de aplicación en cuanto a la región de Re y Sc , así como de las características del empaque. En la tabla 6.1 se presentan algunas correlaciones generalizadas para sistemas sólido-fluido.

Correlaciones de Dwivedi-Upadhyay.

Dwivedi y Upadhyay (1977), realizaron un estudio para lechos fijos y fluidizados, en el que para sus correlaciones consideraron prácticamente a la totalidad de los datos publicados tanto para gases como para líquidos.

Inicialmente intentaron correlacionar los datos para cada fase y tipo de lecho por separado, considerando una relación general de la forma

$$J_d = A Re^{-m} \quad (6.69)$$

graficando J_d , ϵJ_d , $\epsilon^{1.15} J_d$ y $\epsilon^{1.15} J_d$ contra Re , Re' y Re'' . Al comparar las gráficas para sistemas sólido-gas, se observa que tanto en lechos fijos como fluidizados se puede correlacionar sobre todo el rango analizado, mediante una sola ecuación de la forma antes establecida. Mientras que para líquidos en lechos fijos o fluidizados son necesarias dos correlaciones, una para Re bajos y otra para altos. Dwivedi y Upadhyay consideraron un valor de $Re=10$ para delimitar estas zonas,

Tabla 6.3 Correlaciones generales para J_d

Referencia	Tipo de espague	ϵ	Sc	Re	Correlación
Gasson et al. (1951) ^a	Esfemas, cilindros hojuelas, espague comercial	0.25-0.94	0.6-1500	$(6G/a\phi_{ext}\mu) < 10$	$J_d = 17(6G/a\phi_{ext}\mu)^{-1}(1-\epsilon)^{0.2}$
Ergan (1952) ^a	Esfemas, hojuelas	0.3547-0.9535	170-13700	3-3000 $(6G/a\phi_{ext}\mu) < 100$	$J_d = 150(1-\epsilon)^{-0.5} Sc^{-\frac{1}{2}} + (1.75/6\epsilon) Sc^{-\frac{1}{2}}$ $J_d = 1.46(6G/a\phi_{ext}\mu)^{-0.5}(1-\epsilon)^{0.2}$
Qui et al. (1953, 1955) ^b	Esfemas, cilindros hojuelas, gránulos	0.25-0.97	0.6-10000	$1 < Re^{**} < 30$ $30 < Re^{**} < 10^4$	$J_d = 5.7 \alpha (G/a\mu(1-\epsilon))^{-0.5} \beta^{0.5}$ $J_d = 1.77 (G/a\mu(1-\epsilon))^{-0.5} \beta^{0.5}$
Wickman (1955) ^b	Esfemas, cilindros hojuelas, gránulos	0.25-0.97	0.6-1500	$1 < G/a\mu < 100$ $100 < G/a\mu < 2000$	$\epsilon^{0.5} J_d = 0.895 (G/a\mu)^{-0.55} ; \phi = 1.1$ $\epsilon^{0.5} J_d = 0.38 (G/a\mu)^{-0.55} ; \phi = 1.75 (G/a\mu)^{-0.07}$
Yeh (1961) ^b	Esfemas, cilindros hojuelas	0.25-1.0	1-2000	$Re < 10$ $50 < Re < 3000$	$T_D = 1.9 \times 10^{(0.048Re)}$ $T_D = 0.8 Re^{0.55}$
Frantz (1962) ^b	Esfemas, cilindros hojuelas, gránulos	0.25-0.97	0.6-10000	$1 < Re^{**} < 80$ $80 < Re^{**} < 10^4$	$J_D = 5.0 Re^{**0.70}$ $J_d = 1.45 Re^{**0.53}$
Sargaya y Thodos (1962) ^b	Esfemas, cilindros espague comercial	0.287-0.921	0.6-13200	$G\sqrt{K_p}/\mu > 50$	$(\epsilon J_d/\epsilon) = 0.30/(G/\sqrt{K_p}/\mu)^{0.25} - 1.90$
Sargaya y Thodos (1962) ^b	Esfemas	0.346-0.921	0.6-13200	$Re > 1$	$J_d = 0.110 + 0.853/(Re^{0.55} - 0.483)$
Williamson et al. (1963) ^a	Esfemas, hojuelas	0.36-0.51	159-13258	$0.08 < Re' < 125$ $125 < Re' < 5000$	$J_d = 2.4 Re'^{-0.66}$ $J_d = 0.442 Re'^{-0.21}$

Tabla 6.3 (Continuación)

Referencia	Tipo de empaque	ϵ	Sc	Re	Correlación
Kato et al. (1970) ^a	Esferas, cilindros gránulos	—	0,6-3,72	$0,1k(Re(D_p/L))^{0,46} > 5$ $5 < (Re(D_p/L))^{0,46} < 1000$	$Sh Sc^{-1} = 0,72(Re(D_p/L))^{0,46} > 0,95$ $Sh Sc = 1,25(Re(D_p/L))^{0,46} > 0,63$
Beck (1971) ^b	Esferas, cilindros gránulos	0,43-0,75	0,6-2000	$5 < Re < 500$ $50 < Re < 2000$	$\epsilon J_d = (0,81 \pm 0,05) Re^{-0,45}$ $\epsilon J_d = (0,6 \pm 0,10) Re^{-0,43}$
Hughmark (1972) ^a	Esferas, cilindros hojuelas	0,3415-0,9535	0,6-10000	$80 < (D_e U_e / \nu) < 10^4$ $100 < (D_e U_e / \nu) < 6000$	$(k_c D_e / D) = 0,22(D_e U_e / \nu)^{2/3} Sc^{-1/3}$; lechos fijos $(k_c D_e / D) = 0,20(D_e U_e / \nu)^{2/3} Sc^{-1/3}$; lechos fluidizados.
Miyachi (1972) ^a	Esferas	0,26-0,488	0,61-1890	$(D_e U_e / \nu) \geq 2$ $20 \leq (D_e U_e / \nu) < 2000$ $(D_e U_e / \nu) \geq 2000$	$\epsilon J_d = 1,0 (D_e U_e / \nu)^{-2/3}$ $\epsilon J_d = 0,75(D_e U_e / \nu)^{-1/2}$ $\epsilon J_d = 0,15(D_e U_e / \nu)^{-1/4}$
Calquhoun-Lee y Stepanek (1974) ^a	Esferas, cilindros hojuelas	0,3-0,5	0,6-2000	$50 < (D_p G / \mu(1-\epsilon)) < 5000$	$J_d = 1,24(D_p G / \mu(1-\epsilon))^{-0,33}$
Upadhyay y Tripathi (1975) ^b	Esferas, cilindros hojuelas, granos	0,2698-0,9653	572-70000	$(D_p G / \mu(1-\epsilon)) < 20$ $(D_p G / \mu(1-\epsilon)) > 20$	$J_d = 3,8155(D_p G / \mu(1-\epsilon))^{-0,7088}$ $J_d = 1,6218(D_p G / \mu(1-\epsilon))^{-0,4487}$

a : Lechos fijos

b : Lechos fijos y fluidizados.

pero establecen que no existen bases teóricas o significado físico asociado a ese valor.

En la correlación de los datos, para cada uno de los cuatro casos, no se consideraron algunos datos para gases o líquidos según fué el caso, debido a su discrepancia anómala con respecto al demás grupo de datos. Argumentando que estas desviaciones pudieron deberse a las siguientes causas :

- a) Predominio de la convección natural y presencia de la difusión en el sentido contrario al esperado, a flujos bajos.
- b) Protuberancias en la superficie de las partículas.
- c) Errores de exactitud en la evaluación o medición de las temperaturas superficiales de partícula.
- d) Naturaleza no adiabática de la evaporación.
- e) Diferencia de temperaturas a la entrada y salida del lecho.
- f) Presencia de contradifusión.

Los datos de Bar-Ilan-Resnick (1957) para sistemas sólido-gas son muy bajos y probablemente fueron afectados porque a flujos bajos ($Re < 1$) se pudo presentar la difusión en sentido contrario al esperado, además de que hubo protuberancias en la superficie. Además de que la transferencia a flujos bajos requiere un mayor tiempo, lo cual pudo originar variación en las áreas superficiales locales y afectar la velocidad de transferencia de masa.

Galloway et al (1967) obtuvieron valores anormales de J_d y una variación muy pequeña de éste con respecto al Re . Estos resultados al parecer fueron originados por deficiencias en su método experimental debido a una mala remoción del exceso de agua sobre la superficie de las partículas, lo cual pudo conducir a un cambio en el área efectiva de transferencia.

Algunos datos de Hougen y Thodos (1949) y Seike et al (1956), muestran muy grandes desviaciones para sistemas líquidos, lo cual pudo deberse a la presencia de contradifusión.

Similarmente, parte de los datos de Hobson y Thodos (1951) y Sengupta y Thodos (1963) para la fase líquida son muy altos y difieren del agrupamiento general de los datos, lo cual se debe en parte a las rugosidades superficiales, a la naturaleza no adiabática de la evaporación y a la diferencia en las temperaturas de entrada y salida del lecho. Dryden (1953) obtuvo los mismos resultados y se deben a la rugosidad superficial y a que su procedimiento de análisis pudo dar una concentración de salida errónea.

Del análisis regresional confirmaron que tanto para lechos fijos como fluidizados puede correlacionarse mejor en términos de eJ_d vs Re o Re' , o, eJ_d vs Re'' , optando estos investigadores por considerar para sus correlaciones a eJ_d vs Re .

Las figuras 6.10 a 6.13 corresponden a las gráficas de eJ_d contra Re para la fase gaseosa en lechos fijos (fig. 6.10) y fluidizados (fig. 6.11), así como a la fase líquida para ambos lechos, (fig. 6.12) para lechos fijos y (fig. 6.13) para fluidizados.

De estas gráficas y al realizar el análisis regresional llegan

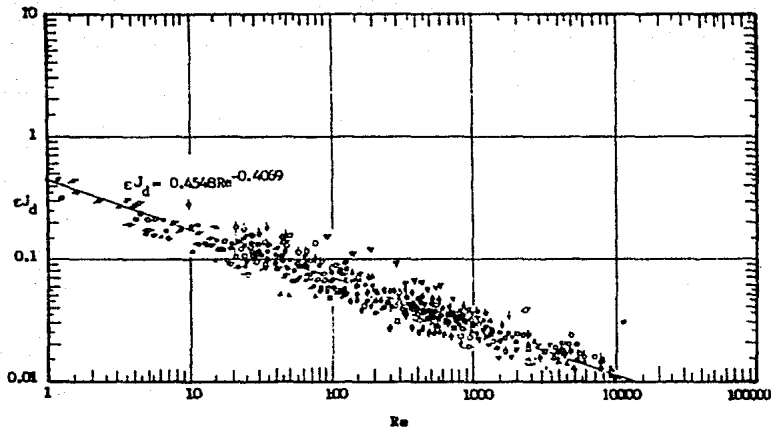


Fig. 6.10 Transferencia de masa de la fase gaseosa en lecho fijo cJ_d vs. Re ;
 • Gamson et al. (1943); • Wilke y Hougen (1945); • Tsecker y Hougen (1949); • Hobson y Thodos (1951); ▲ Chu et al. (1953); ■ Satterfield y Resnick (1954); • Bar-Ilan y Resnick (1957); ◆ Calloway et al. (1958); ○ De Acetis y Thodos (1960); ▼ Bradshaw (1961); ⊙ Riccetti y Thodos (1961); ⊙ McConnachie y Thodos (1963); ⊙ SenGupta y Thodos (1963); ⊙ SenGupta y Thodos (1964); ■ Rowe y Claxton (1965); ▲ Malling y Thodos (1967); ⊙ Petrovic y Thodos (1967) y (1968); ◆ Wilkins et al. (1969).

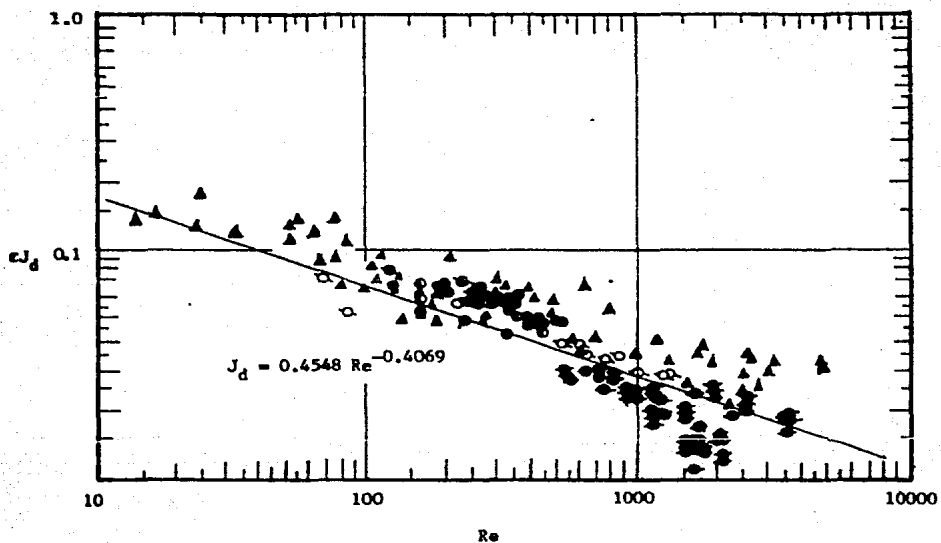


Fig. 6.11 Transferencia de masa de la fase gaseosa en lechos fluidizados J_d vs Re : \blacktriangle Chu et al (1953); \bullet Bradshaw (1961); \circ Riccetti y Thodos (1961); \odot Petrovic y Thodos (1967); \ominus Wilkins y Thodos (1969); \blacktriangledown Yoon y Thodos (1972).

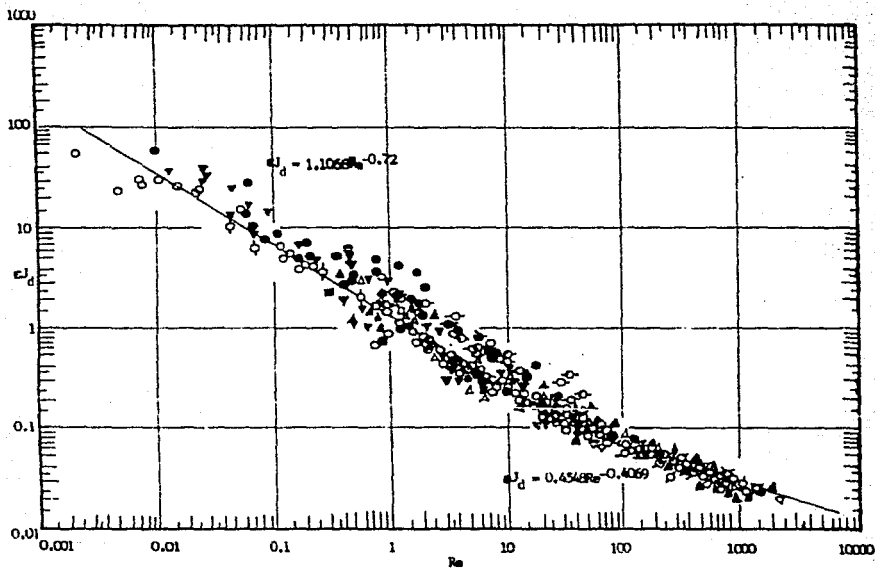


Fig. 6.12 Transferencia de masa de la fase líquida en lecho fijo J_d vs. Re : ● Hobson y Thodos (1949); ◐ McCune y Wilhelm (1949); ▲ Gaffney y Drew (1950); ● Dryden et al. (1953); ◐ Evans y Gerald (1953); ● Duan et al. (1956); ○ Solke et al. (1956); ● Fan et al. (1960); ● Williamson et al. (1963); ● Rowe y Claxton (1965); ● Venkateswaran y Laddha (1966); ○ Wilson y Geankoplis (1966); ○ Battacharya y Raja Rao (1967); ● Snowden y Turner (1967); ▲ Upadhyay y Tripathi (1972); ● Singh (1973).

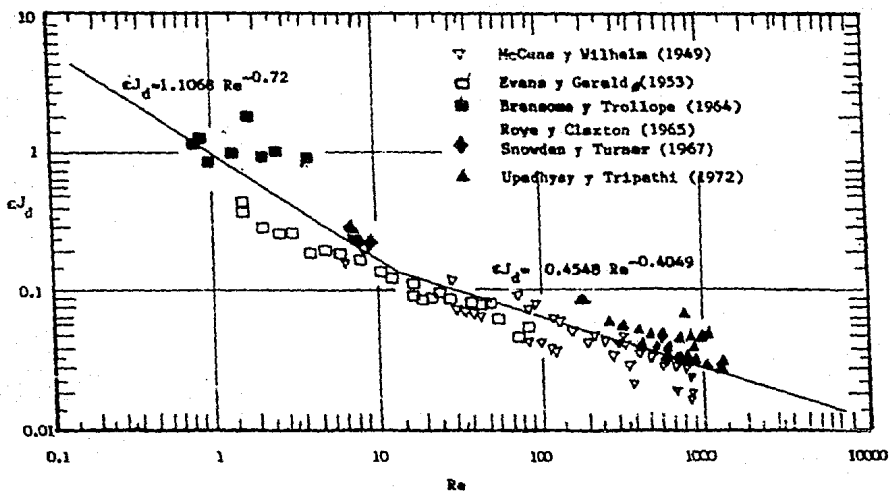


Fig. 6.13 Transferencia de masa de la fase líquida en lechos fluidizados cJ_d vs Re .

a que la correlación no es función del tipo de lecho, obteniendo:

Fase gaseosa.

$$\epsilon J_d = 0.4548 \text{ Re}^{-0.4069} \quad (6.70)$$

Si $0.01 < \text{Re} < 10000$ en lechos fijos.

Si $10 < \text{Re} < 10000$ en lechos fluidizados.

Fase líquida.

$$\epsilon J_d = 1.1068 \text{ Re}^{-0.72} \quad \text{Re} > 10 \quad (6.71)$$

$$J_d = 0.4548 \text{ Re}^{-0.4069} \quad \text{Re} < 10 \quad (6.72)$$

para ambos tipos de lecho.

Posteriormente realizan una regresión generalizada para fase líquida y gaseosa a partir de la fig. 6.14, en la que se trazan zonas que acotan los grupos de datos experimentales. Debiéndose mencionar que los datos para gases con $\text{Re} < 10$ no los consideraron pues variaban considerablemente con respecto a los datos para líquidos.

Al tomar el $\text{Re} = 10$ como valor límite y realizando el análisis regresional concluyen que las correlaciones que dan la menor desviación son:

$$\epsilon J_d = 1.1068 \text{ Re}^{-0.7200} \quad \text{Re} < 10 \quad (6.73)$$

con una desviación promedio del 23.15%

$$\epsilon J_d = 0.4548 \text{ Re}^{-0.4069} \quad \text{Re} > 10 \quad (6.74)$$

con una desviación promedio del 16.83%

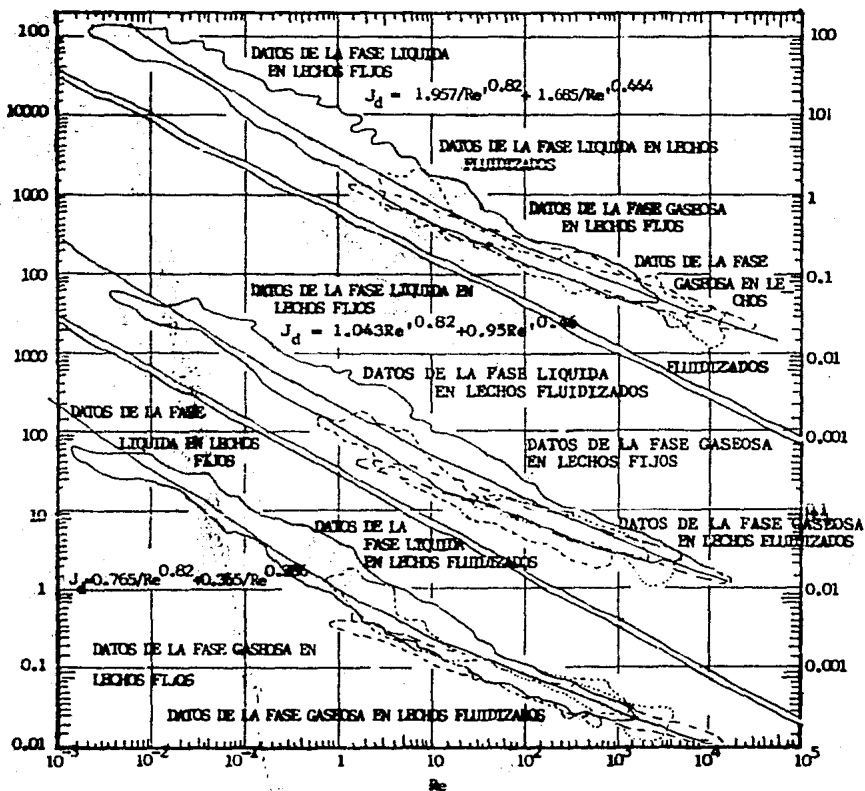


Fig. 6.14 Transferencia de masa en lechos fijos y fluidizados, correlaciones totales:

— datos de la fase líquida en lechos fijos; --- datos de la fase líquida en lechos fluidizados; -·-·- datos de la fase gaseosa en lechos fijos; ... datos de la fase gaseosa en lechos fluidizados.

Finalmente, al no haber fundamento alguno sobre la delimitación con el $Re=10$, obtienen una correlación más general que tiene la forma establecida por Gupta et al (1974) para la transferencia de calor partícula-fluido en lechos fijos y fluidizados.

Realizando un análisis iterativo de mínimos cuadrados con minimización del error residual obtienen:

$$\epsilon J_d = \frac{0.765}{Re^{0.52}} + \frac{0.365}{Re^{0.366}} \quad (6.75)$$

con una desviación promedio del 17.95%.

En la fig. 6.14 se presentan las curvas ϵJ_d vs Re , ϵJ_d vs Re' y J_d vs Re'' , así como las relaciones no lineales para cada caso.

El uso de las ecuaciones (6.70) a (6.75) fuera del rango de Re para el cual fueron determinadas es peligroso, debido a que hay una gran incertidumbre en el comportamiento a Re muy bajos o muy altos.

Los datos para sistemas sólido líquido pueden ser determinados por las ecuaciones (6.71) a (6.75), pero la más recomendable es la ecuación (6.75) para Re 0.01-15000. Mientras que para sistemas sólido gas pueden usarse las ecuaciones (6.73) a (6.75), pero no son recomendables para $Re < 10$ debido a que los datos para esta fase en esa región difieren considerablemente con respecto a los de fase líquida y como se ha establecido anteriormente se eliminaron en el análisis regresional. Por lo que para $Re < 10$ solo se tendría la ecuación (6.70), que para esa región aplica solo a lechos fijos.

Kumar Y Mathur (1977) desarrollaron un trabajo similar al de Dwivedi y Upadhyay (1977) y por un desarrollo análogo obtienen dos

correlaciones generalizadas casi iguales a las ecuaciones (6.74) y (6.75), estas son:

$$\epsilon J_d = 1.110 \text{ Re}^{-0.7186} \quad \text{Re} < 10 \quad (6.76)$$

con una desviación promedio del 21.18%

$$\epsilon J_d = 0.5534 \text{ Re}^{-0.5369} \quad \text{Re} > 10 \quad (6.77)$$

con una desviación promedio del 13.36%

pero a pesar de tener menores porcentos de desviación, debe tomarse en cuenta que consideraron un menor número de datos y analizaron solo partículas cilíndricas.

Como podrá notarse con lo expuesto anteriormente y como se patentiza en la tabla 6.1, hay un gran número de correlaciones tanto generalizadas como particulares. Por lo anterior es importante enfatizar que para la elección de la correlación a utilizar en un caso específico no deben pasarse por alto las restricciones de cada correlación, y de ser posible lo más adecuado sería investigar si hay algún trabajo experimental para el sistema a analizar.

6.2 Transferencia convectiva de energía.

El conocimiento de las condiciones que rodean una partícula catalítica resulta importante debido al hecho de que a partir de éstas, puede inferirse la condición de la partícula que estamos estudiando. Por ejemplo, sabiendo que el fluido que rodea una partícula (o un cierto número de ellas) está a una cierta temperatura y sabiendo el mecanismo de transferencia de energía y las resistencias existentes en el fluido podemos estimar la temperatura de la superficie del catalizador.

En esta sección se mencionarán los principales mecanismos de transferencia convectiva de energía.

Debido a la interacción que se ejerce en la capa límite entre la transferencia fuera de la partícula y la transferencia de la misma y la evaluación de parámetros que nos expliquen dicha interacción se hacen necesarias las condiciones hidrodinámicas del fluido que rodea a las partículas. Es importante hacer notar que este problema ha sido atacado principalmente desde dos diferentes enfoques: el primero de ellos es aquel donde se estudia el fenómeno existente entre el fluido y un ensamble de partículas y el segundo es el estudio de la interacción entre el fluido y cada partícula en forma individual. De acuerdo con los objetivos que persigue el presente trabajo nos interesa más el primero de estos enfoques, debido al reflejo más realista que nos presentan. También hay que hacer notar que este desarrollo para la transferencia convectiva de energía está íntimamente ligado al desarrollo para la transferencia convectiva de masa, y que ambos desarrollos se han realizado conjuntamente, siendo utilizados en su mayoría los mismos

modelos y correlaciones. Happel (1958) desarrolló un modelo de "superficie libre" en el cual, el agrupamiento multipartícula se considera un todo formado por varias esferas del mismo tamaño y separadas la misma distancia, que a su vez están rodeadas por esferas de fluido uniformes. Este modelo se adaptó para obtener coeficientes de transporte de energía y masa en 1964 por Pfeffer. Elkaisy y Homsy (1973) eliminaron algunas de las restricciones del tipo de flujo para este modelo, a esta modificación se le denomina modelo de celda distorsionada y se ha encontrado que predice adecuadamente el comportamiento experimental. Este modelo soluciona el problema que presenta el modelo de celda para explicar el arrastre que se presenta con números de Reynolds intermedios mediante la alteración de la forma de la celda, considerando un volumen constante y una forma dependiente del número de Reynolds.

El modelo de Pfeffer supone que la superficie externa de cada celda se encuentra a una temperatura uniforme, esta suposición solo ha verificado ser válida cuando el número de Peclet es grande, debido a que en un lecho real existe canalización y el fluido fluye selectivamente. Kunii y Suzuki (1967) desarrollaron un modelo que supone que existe equilibrio entre el sólido y el fluido en la zona muerta, que el fluido fluye en forma tapón en el canal y la transferencia de energía se debe a la difusión molecular en la dirección perpendicular.

Otros modelos de este tipo son los de Carberry (1960), Kusik y Happel (1962). El modelo de Galloway y Sage (1970) es un modelo más general y se basa en un extenso análisis de datos de números de Prandtl y Reynolds con diferentes tipos de empaque y arreglos.

La principal falla en la predicción de los datos experimentales

a partir de modelos teóricos parece radicar en la condición a la frontera de la capa externa esférica, esta condición a la frontera (temperatura constante) crea una fuente o sumidero de energía en esa zona al resolver el modelo Nelson y Galloway, (1975) trataron de eludir dicho problema mediante la utilización de una condición de gradiente cero, y una combinación de la teoría de capa límite y la teoría de Danckwerts de la película-penetración. Para el caso en que tanto el Re como el Pe son bajos no existe ninguna correlación satisfactoria y se han hecho varios intentos de correlacionar el Sh con el Re, pero ni en eso se está de acuerdo ya que Wakao y Tanisho (1974) reportaron una dependencia cuadrática del Sh con el Re y Kato et. al., (1970) y Littman et al., (1968) reportaron una dependencia lineal. Los intentos principales en esta región son los de Wakao, (1976) y Gangwal et al. (1977). Este último sugirió la correlación :

$$Nu = (Bi)_h = \frac{f_B(Re', Po)^2}{6(\rho - f_B)D_{ef}/k\lambda} \quad (6.78)$$

Los cálculos de Sørensen y Stewart (1979) demuestran que el Nu a números bajos de Re puede ser dos órdenes de magnitud menor que el Nu obtenido en el caso de que exista dispersión axial.

Debido a la falta de seguridad y generalidad de estos modelos se ha recurrido a utilizar correlaciones obtenidas empíricamente a partir de datos experimentales. Hougen y colaboradores empezaron a realizar los primeros intentos desde la década de los cuarentas (Gamson et al. (1943); Wilke y Hougen, (1945); Taecker y Hougen, (1949).

La gran mayoría de las veces, se ha definido un factor adimensional para la transferencia de energía como :

$$J_H = \frac{Nu}{Re Pr^{\frac{1}{4}}} \quad (6.79)$$

Este factor ha sido ampliamente utilizado como parámetro de correlación, y las correlaciones han tomado la forma :

$$J_H = a (Re)^b \quad \text{donde } b < 0 \quad (6.80)$$

Las definiciones de los grupos adimensionales son :

$$Re = \frac{d_p G}{\mu}$$

$$Nu = \frac{h R}{k_e}$$

$$Pr = \frac{C_p \mu}{k_c}$$

Los resultados obtenidos se han presentado en su mayoría en la forma :

$$Nu = (Bi)_h = a Re^b Pr^{-\frac{1}{4}} \quad (b > 0) \quad (6.81)$$

Algunos autores han incluido otros números adimensionales como son la fracción de huecos dp/dt ó dp/L , o el número de Arquímedes para mejorar las correlaciones.

El problema que surge dentro de estas correlaciones es que los datos utilizados deben corregirse para la dispersión axial, Wakao y Funaakri (1978). Los mismos corrigieron la mayoría de los datos publicados de transferencia de masa en fase líquida y en fase gas para la dispersión axial.

Las correlaciones para la transferencia de energía deben proporcionar un estimado seguro de la temperatura de la superficie del sólido lo cual resulta difícil debido a la fuerte dependencia de la velocidad

de la reacción con la temperatura.

Gliddon y Cranfield (1970) recomendaron la ecuación de Ranz (1952) para estimar la transferencia de energía partícula-gas para números de Reynolds mayores de 100 :

$$Nu = (Bi)_h = 2.0 + 1.8 Re^{\frac{1}{2}} Pr^{\frac{1}{3}} \quad (6.82)$$

A números de Reynolds bajos hay considerable incertidumbre en la estimación de transferencia de energía. Littman et al., (1968), demostraron que j_H varía en un factor de 5 a 100 cuando se usan correlaciones distintas de la de Glidon y Cranfield, sugiriendo utilizar la siguiente correlación para predecir el coeficiente de transferencia de energía en el rango de números de Reynolds de 2 a 100 :

$$Nu = (Bi)_h = 0.36 Re^{0.94} \quad (6.83)$$

$$j_H = 0.41 Re^{-0.06} \quad (6.84)$$

Para $Re < 2$ la ecuación sugerida por Cybulski et al., (1975) es:

$$Nu = (Bi)_h = 0.07 Re \quad (6.85)$$

Se debe observar que j_H es prácticamente independiente del número de Reynolds y que además, el número de Nusselt es mucho más pequeño que el valor límite teórico de 2. Para el caso de transferencia de masa también se recomiendan estas ecuaciones a números de Reynolds pequeños suponiendo $j_H = 0.8 j_d$.

Se han realizado intentos para desarrollar correlaciones que funcionen para lechos fijos y fluidizadosos pero estas son menos seguras que las correlaciones específicas. Entre estos intentos cabe mencionar los trabajos de Gupta et al. (1974) y Upadhyay y Tripathi, (1975) .

6.3 DISPERSION EN MEDIOS POROSOS

La dispersión es un fenómeno de gran interés para el Ingeniero Químico debido a que generalmente se involucra con especies que reaccionan, o bien, se adsorben. El fenómeno de dispersión puede resultar muy complejo para su tratamiento por lo que lo adecuado es iniciar el estudio estableciendo suposiciones y/o condiciones simples para obtener un mayor entendimiento. Por ejemplo, tomando el caso de la dispersión de una especie sencilla que no se adsorbe ni reacciona, y que a su vez, no existe disipación viscosa dentro del elemento del análisis.

La ecuación de disipación general ha sido establecida por un gran número de investigadores, entre los cuales Bear, (1960), fué uno de los primeros. La ecuación puede establecerse como :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_i \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{yz} \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (6.86)$$

donde D_{yz} es un tensor dispersional que envuelve los efectos de difusión y dispersión. El lado derecho de la ecuación (6.86) envuelve el transporte difusivo y convectivo. En el caso de que los efectos difusionales no alteren mucho el sistema, el tensor D_{yz} puede establecerse como :

$$D_{yz} = D'_{yzx'y'} \frac{v'_x v'_y}{v} \quad (6.87)$$

El desarrollo de esta ecuación puede observarse en el trabajo de Kramers y Alberda, (1953) . El objetivo de este trabajo solo requiere mencionar esta ecuación (6.87), además de mencionar que se basa en el modelo de celda de mezclada. Este modelo trata de apearse lo más posible a la realidad y resulta un auxiliar muy valioso en el análisis del

flujo turbulento, sin embargo, tiene una desventaja de ser demasiado restrictivo cuando se considera el flujo laminar.

Para medios porosos, se presenta un problema que parece ser imposible de solucionar : la geometría del sistema. Este factor es el que complica y de hecho, impide que la ecuación general (6.86) se resuelva en forma satisfactoria. El problema debido a la complejidad de la geometría nos lleva a tener que considerar velocidades y concentraciones promedio dentro de la resolución. Para desarrollar ecuaciones que describan lo que se observa de manera macroscópica se tiene que partir del enfoque microscópico que solo considera un punto en el espacio. Generalmente, existen dos caminos para obtener las ecuaciones macroscópicas ; la primera de ellas es evaluar un promedio de ecuaciones microscópicas en la región fluida lo cual produce una ecuación macroscópica válida en un espacio discontinuo; la segunda forma es, hacer el promedio para la región entera lo cual produce una ecuación macroscópica válida en todo un continuo. Esta última forma presenta obvias ventajas, pero es difícil que se verifique por medio de la comparación de los datos experimentales y teóricos. Además, no todo el sistema en sí es continuo, como lo han demostrado Apostol, (1957), y Truesdell y Toupin, (1960), al señalar las discontinuidades de salto.

Para obtener las ecuaciones adecuadas hay que buscar una descripción adecuada del medio poroso y esto se hará aquí en términos de una función de distribución del volúmen de huecos $\alpha(x_1)$ para la cual

$$\alpha(x_1) = \begin{cases} 1 & \text{si se está en la región fluida o hueca} \\ 0 & \text{si se está en la región del sólido} \end{cases}$$

Es necesario especificar que $\alpha(x_1)$ permanece constante en cero

o en uno conforme x_1 se aproxima a la interfase fluido-sólido. El valor de $\alpha(x_1)$ en la interfase no se encuentra definido. Esta indefinición se denomina discontinuidad de salto en la interfase fluido-sólido.

Con cada punto en el espacio asociamos un volúmen V para el cual se desea especificar los valores promedio. La porosidad ϵ viene definida entonces como :

$$\epsilon = \frac{1}{V} \int_V \alpha(x_1) dV \quad (6.88)$$

donde V debe ser lo suficientemente grande para que ϵ no dependa de V , aunque sea función de x_1 si el medio poroso no presenta homogeneidad. Para ello se requiere que se presenten variaciones significativas en la estructura del medio poroso dentro de las diferencias comparativamente grandes de $V^{\frac{1}{3}}$. Si se designa V_f el volúmen de fluido coexistente en V , entonces :

$$\epsilon = V_f / V \quad (6.89)$$

Por otra parte la ecuación de continuidad para un fluido incompresible es :

$$\frac{\partial v_1}{\partial x_1} = 0 \quad (6.90)$$

u obteniendo el promedio :

$$\overline{\frac{v_1}{x_1}} = 0 = \frac{1}{V} \int_V \frac{\partial v_1}{\partial x_1} dV = \frac{\partial}{\partial x_1} \left[\frac{1}{V} \int_V v_1 dV \right] \quad (6.91)$$

Las dos últimas relaciones pueden consultarse en el trabajo de Whitaker, (1967).

La ecuación de dispersión se utiliza para calcular la concentra-

ción promedio de un soluto dentro de un medio poroso bajo condiciones de flujo. El término dispersivo envuelve la segregación del soluto alrededor de la posición promedio debida a la difusión molecular y al acoplamiento de la velocidad intrapartícula y los gradientes de concentración. Este acoplamiento se expresa mediante el doble producto escalar de un tensor de dispersión, o tensor de dispersividad total como lo denominó Brenner, (1980), con la segunda derivada de la concentración del soluto promedio dentro del medio poroso. Para el caso de un medio poroso anisotrópico, el tensor de dispersión total tiene componentes diferentes de cero únicamente en la diagonal. El elemento diagonal correspondiente a la dirección media de flujo se conoce como el coeficiente de dispersión longitudinal y contribuye a que las pulsaciones del soluto se segreguen a lo largo de la dirección del flujo. Los otros elementos sobre la diagonal se denominan coeficientes de dispersión laterales y contribuyen a la segregación del soluto en las direcciones ortogonales al flujo medio.

En seguida, serán mencionadas algunas de las investigaciones realizadas para la determinación de los coeficientes de dispersión longitudinales en lechos empacados y su dependencia del número de Peclet.

Harleman y Runer, (1963); Edwards y Richardson, (1968); Rifai et al., (1959); Gunn y Pryce, (1969) se refieren a las mediciones de los coeficientes de dispersión lateral y su dependencia con el número de Peclet, pero todos se refieren a números de Peclet pequeños. En ambos tipos de estudios se encuentra implícita la suposición de que los coeficientes de dispersión son constantes, que dependen del valor del

número de Reynolds y de Schmidt, y son independientes de la posición en el lecho empacado o en el medio poroso.

G.I. Taylor, (1954) en su trabajo sobre dispersión en tubos capilares señaló que los modelos de dispersión solo eran válidos después de que había pasado cierto tiempo después de la inserción de la pulsación del soluto. Este tiempo depende del valor de la difusividad molecular, el radio del tubo y la velocidad promedio del fluido. Brenner, (1980), demostró que los modelos de dispersión son válidos en una manera asintótica del tiempo para el caso en que se presenta dispersión en medios porosos espacialmente periódicos. Carbonell y Whitaker, (1983), demostraron que este debía ser el caso en el que se presenta dispersión en medios porosos. Sin embargo, en los experimentos que hasta ahora se han llevado a cabo en lechos empacados, no se ha investigado esta posible dependencia. En el trabajo de Han et al., (1985), esta relación trata de observarse experimentalmente.

Taylor, (1953,1954), y Aris, (1954) comenzaron el trabajo de aplicar los principios de la dispersión a la descripción del transporte del soluto en medios porosos como los reactores de lecho empacado. Carbonell y Whitaker, (1983), Brenner, (1980) han demostrado que para el caso de modelos espacialmente periódicos de medios porosos uno puede tener una teoría predictiva para calcular valores del coeficiente de dispersión sin la utilización de parámetros ajustables. Eidsath et al., (1983), han calculado los coeficientes de dispersión axial y lateral en lechos empacados basándose en estos modelos espacialmente periódicos y han comprobado los resultados con datos experimentales disponibles. Para el caso de sistemas donde no exista uniformidad se obtienen valores muy distintos de los coeficientes de dispersión que los obtenidos

en lechos empacados y para estos casos no se espera que el modelo espacialmente periódico proporcione buenos resultados sin introducir modificaciones que resulten pertinentes. Algunos otros intentos hechos para predecir y correlacionar los coeficientes de dispersión basándose en un enfoque probabilístico son los de Greenkorn y Kessler, (1970), Haring y Grenkorn, (1970); Saffman, (1967); De Josselin y de Jong, (1958).

Saffman, (1959) y De Josselin y De Jong, (1956), establecieron el modelo de poro recto que Grenkorn y Kessler, (1970) y Haring y Greenkorn, (1970), extendieron para poder incluir una distribución de radios de poro y de longitud de poro y el efecto que provocaban sobre el coeficiente de dispersión de los medios porosos. Este modelo es de naturaleza estadística como puede inferirse, y se basa en el camino probabilístico de una partícula marcada de fluido, cuya probabilidad de pasar a través de un poro en particular es directamente proporcional al gasto volumétrico. Este tipo de modelo resulta bastante útil dado que proporciona una idea de cuan sensible es el coeficiente de dispersión a la distribución del tamaño de poro, y además pueden generarse coeficientes de dispersión tanto longitudinales como transversales. Greenkorn y Kessler (1970), con base en sus resultados establecen que la relación del coeficiente longitudinal al transversal de dispersión es muy sensible a los cambios de distribución del tamaño de poro. Los trabajos hechos con anterioridad a éste se refieren principalmente a la zona de números de Peclet menores de 50, y suponían que el perfil de velocidad en los poros individuales no tenían efecto sobre la dispersión en el medio, aún cuando los trabajos de Saffman y de Harin y Greenkorn, (1970), toman en cuenta este efecto. El acuerdo obtenido entre los datos predichos por estos estudios y los datos experimentales

no es muy alentador. Por ejemplo, los estudios de los modelos espacialmente periódicos tienden a sobreestimar la dependencia en el número de Peclet de los coeficientes de dispersión axial y se subestiman en gran medida la magnitud de la dependencia del número de Peclet de las dispersiones longitudinales y laterales. Los modelos probabilísticos, en cambio, tienen muchos parámetros ajustables, y es difícil predecir a priori cuáles son los valores para utilizar y predecir adecuadamente el comportamiento de la dispersión en un medio poroso dado. Para poder mejorar todos estos esfuerzos, se vuelve muy importante contar con una base más amplia de mediciones experimentales a diferentes condiciones de los coeficientes de dispersión.

Regresando al trabajo de Taylor encontramos que estableció una restricción acerca del tiempo en el cual podía ya utilizarse el modelo dispersivo, esta fué :

$$\theta = \frac{D_t}{R^2} \geq 0.14 \quad (6.92)$$

donde θ es un tiempo adimensional, R es el radio del tubo y D es la difusividad molecular del soluto en el fluido. Gill y Sankarasubremanian (1970), demostraron que para tiempos menores, el coeficiente de dispersión era una función que se incrementaba con el tiempo y alcanzaba asintóticamente el valor de Taylor-Aris. Para el tiempo $\theta = 1$, el valor del coeficiente de dispersión está dentro del 1% de diferencia con su valor asintótico. Para $\theta = 0.01$, el valor del coeficiente de dispersión es 10 veces menor que su valor final. Paine et al., (1983), obtuvieron resultados similares utilizando la técnica de promedio espacial empleada previamente por Whitaker, (1967). Su trabajo se basa en el estudio de

una dispersión "pasiva", y estudiaron el comportamiento de los coeficientes de dispersión transiente en el flujo laminar dentro de los tubos bajo condiciones de adsorción y reacción en las paredes del tubo. Carbonell y Whitaker, (1983), concluyeron que aún en el caso de un medio poroso general de tres dimensiones, los coeficientes de dispersión se vuelven constantes, sujetos a una restricción similar a la del tubo capilar :

$$\theta = \frac{D_t}{k_B^2} \geq 1 \quad (6.93)$$

donde k_B es la longitud característica asociada con los espacios de poro en el sistema sólido-fluido. Brenner, (1980), había probado que éste, exactamente, era el caso para un medio poroso espacialmente periódico, usando la aproximación del movimiento aleatorio para el estudio del transporte de soluto. A pesar de todo el desarrollo analítico existente, no existe la evidencia experimental para evaluar la ecuación (6.93). El cálculo de la longitud característica k_B fué desarrollado como :

$$k_B = d_p \left(\frac{\epsilon}{1 - \epsilon} \right) \quad (6.94)$$

por Whitaker, (1972). Uno no puede esperar que la ecuación (6.94) sea válida en un lecho empacado y con ello que el coeficiente de dispersión sea constante, a menos que se relacione la distancia desde la entrada, L , entre el diámetro de la partícula con el número de Péclet :

$$\frac{L}{d_p} \gg Pe_p \left(\frac{\epsilon}{1 - \epsilon} \right) \quad (6.95)$$

donde :

$$Pe_p = \frac{\langle v \rangle d_p}{D} \left(\frac{\epsilon}{1 - \epsilon} \right) \quad (6.96)$$

aquí $\langle v \rangle^B$ es la velocidad intersticial, dando como resultado que el tiempo característico se exprese como $L/\langle v \rangle^B$. Esta última restricción (ec. 6.95) puede volverse muy difícil de satisfacer en una columna de longitud finita.

6.4 FLUJO DE FLUIDOS EN MEDIOS POROSOS

En muchas operaciones industriales se encuentran sistemas en los que una fase fluida fluye a través de una fase formada por partículas sólidas. Como ejemplo de éstas puede mencionarse el flujo a través de columnas empacadas, la adsorción, el desplazamiento de minerales a través de un pozo petrolero, la filtración y, de gran importancia, en los reactores químicos en los que se usan catalizadores sólidos. En estas últimas se desea alcanzar un óptimo entre el espacio que ocupa el catalizador y su efectividad. Este óptimo no se consigue solamente incrementando la densidad del empaque, sino también con la reducción y posible exclusión de canales en el lecho. Un lecho con tales canales contiene redes a través de las cuales pasa una gran cantidad de fluido, generandose un bypass en grandes porciones del catalizador. Tales fenómenos son ocasionados por una densidad no homogénea, la cual provoca que existan zonas de alta densidad que tienen gran resistencia y eventualmente inducen a la formación de canales. Se han reportado casos en los que estos canales pueden disminuir la eficiencia del lecho catalítico en aproximadamente 55% (Berg, 1947). De tales situaciones es de donde surge la necesidad de conocer los parámetros que afectan el flujo de fluidos a través del medio poroso.

En esta sección se obtendrán las ecuaciones que caracterizan el

flujo tanto para una fase simple como para dos fases en un lecho poroso fijo analizando el caso de la caída de presión.

Debido a la complejidad del medio poroso se tienen que hacer suposiciones, que como anteriormente se han hecho, simplifiquen la resolución del problema, tales como asumir que el lecho está formado por canales cilíndricos paralelos. De esta forma se establecen analogías con respecto al flujo en tuberías y se han obtenido expresiones empíricas que correlacionan los datos de caída de presión con respecto a un factor de fricción o el número de Reynolds. Dentro de los trabajos preliminares establecidos para este objetivo se encuentran los de Kozeny (1927), Chilton y Colburn (1931), Carman (1937), Max Leva (1947), Brownell et al. (1950), Ergun (1952), Wentz y Thodos (1963), Handey y Heggs (1968). Una breve comparación entre algunas de estas correlaciones está dada por Richard E. Hicks (1970) y recientemente Gibilaro et al. (1986) proponen una modificación a la ecuación de Ergun.

A continuación se presentará el desarrollo de la correlación de Ergun, la cual ha sido una de las favorecidas por la literatura, pero partiendo de un balance de energía y no de un análisis comparativo entre las correlaciones que este analizó.

Supóngase que se tiene un sistema como el presentado en la figura 6.15 en la cual una fase simple fluye a una velocidad U_1 a través de un lecho empacado. Un balance de energía para el sistema que fluye queda como:

$$-W_f = (Z_2 - Z_1) \frac{g_c}{8c} + \frac{U_2^2 - U_1^2}{2g_c} + \frac{P_2 - P_1}{\rho} + H_{f_{1-2}} \quad (6.97)$$

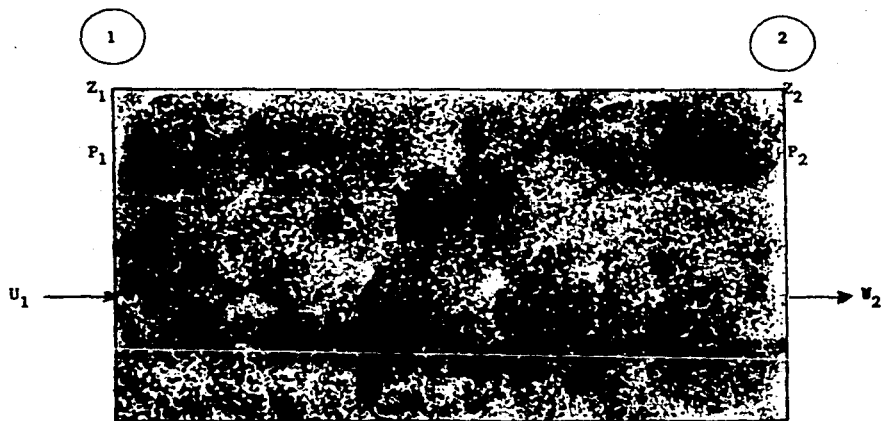


Fig. 6.15 Fase fluida simple a través de un medio poroso.

donde:

W_f = Trabajo que se aplica hacia o por el sistema.

$(Z_2 - Z_1) \frac{g}{g_c}$ = Término de energía potencial.

$\frac{U_2^2 - U_1^2}{2g_c}$ = Término de energía cinética.

$\frac{P_2 - P_1}{\rho}$ = Término de energía de presión.

$H_{f1-2} = \frac{f U^2 L}{2 g_c D}$ = Término de la disipación de energía por fuerzas de fricción.

Análisis para régimen laminar

Para este sistema se harán las siguientes simplificaciones:

- 1.- No se aplica trabajo hacia o por el sistema. ($W_f = 0$).
- 2.- No existe diferencia en las alturas ($Z_2 = Z_1$).
- 3.- El sistema se encuentra a régimen laminar y puede desprejiciarse el término de energía cinética, ($\frac{U_2^2 - U_1^2}{2g_c} = 0$).
- 4.- La velocidad puede suponerse constante e igual a U .

Tomando como válidas estas suposiciones la ecuación 6.97 se simplifica de la siguiente manera:

$$\frac{(-\Delta P)}{\rho} = \frac{f U^2 L}{2g_c D} = H_{f1-2} \quad (6.98)$$

$$f = \frac{2(-\Delta P) f g_c D}{\rho L U^2} = f(\text{Re}) = f\left(\frac{D U \rho}{\mu}\right) \quad (6.99)$$

donde:

$(-\Delta P)$ = Caída de presión debido a las pérdidas por fricción.

ρ = Densidad del fluido.

f = Factor de fricción = $f(\text{Re})$

U = Velocidad promedio del fluido.

L = Longitud del lecho.

g_c = Constante.

D = Diámetro del sistema.

Tomando en cuenta que en este caso no se puede definir el diámetro del sistema, se tiene que hacer uso del diámetro equivalente, en el que:

$$D_{eq} = \frac{4S}{b} = \frac{4 (\text{Area de sección transversal})}{\text{perímetro mojado}} \quad (6.100)$$

rearrreglando:

$$D_{eq} = \frac{4SL}{bL} = \frac{\text{Volumen total de vacíos}}{\text{Area total de las partículas}} = \frac{4 \epsilon NV_p}{(1-\epsilon) NA_p} \quad (6.101)$$

donde:

ϵ = Porosidad del lecho o fracción del volumen total que se encuentra vacía.

N = Número de partículas.

NV_p = Volumen total de las partículas (=) $\#part \frac{\text{cm}^3}{\#part}$ (=) cm^3

NA_p = Superficie total de las partículas (=) cm^2

sustituyendo (6.101) en (6.99):

$$f = \frac{8 (-\Delta P) f g_c \epsilon \frac{V_p}{L U^2 (1-\epsilon)}}{\rho L U^2 (1-\epsilon)} = f(\text{Re}') = f \left(\frac{4 V_p \rho U}{(1-\epsilon) \mu} \right) \quad (6.102)$$

Tomando como referencia una partícula esférica, se puede establecer una relación entre V_p y A_p por:

$$\frac{A_p}{V_p} = \frac{\pi D_p^2}{\pi D_p^2} = \frac{\epsilon}{D_p} \quad (6.103)$$

Se define una velocidad superficial U_s que es proporcional a la velocidad promedio del fluido:

$$U_s = \epsilon U \quad (6.104)$$

Esta velocidad superficial es igual a la velocidad en el lecho que llevaría el fluido si no se encontrara el medio poroso. En este punto es importante recalcar que la velocidad en el lecho se está considerando constante a través del mismo. De no ser considerada así se tendría que establecer una funcionalidad con respecto a la posición. Siendo esta, quizá, una ampliación que se le tendría que hacer en el presente a la ecuación desarrollada por Ergun.

Sustituyendo (6.103) y (6.104) en (6.102) se tiene:

$$f = \frac{8(-\Delta P)_f \epsilon_c \epsilon^3 D_p}{6 U_s^3 \rho L (1 - \epsilon)} = f(\text{Re}') = f\left(\frac{4 D_p \rho U_s}{6(1 - \epsilon) \mu}\right) \quad (6.105)$$

Bajo condiciones de régimen laminar, el factor de fricción es inversamente proporcional al número de Reynolds:

$$f = \frac{k_1}{\text{Re}} \quad (6.106)$$

combinando con (6.105):

$$\frac{\epsilon^3 (-\Delta P)_f \epsilon_c D_p}{(1 - \epsilon) U_s^3 \rho L} = k_2 \frac{(1 - \epsilon) \mu}{D_p U_s \rho} \quad (6.107)$$

de donde se obtiene finalmente:

$$\frac{(-\Delta P)_f}{L} = k_f \frac{(1 - \epsilon)^3 U_s \mu}{\epsilon^3 D_p^3} \quad (6.108)$$

Esta ecuación es conocida como ecuación de Carman-Kozeny y se aplica para régimen laminar.

Una vez conocida k_f , la caída de presión queda en función solo de parámetros que se pueden determinar con relativa facilidad.

Régimen turbulento

Para el desarrollo de las ecuaciones que rigen el régimen turbulento se supondrá que:

- 1.- No existe trabajo del o hacia el exterior ($W_f = 0$).
- 2.- No existe un cambio en el término de energía potencial ($Z_2 = Z_1$).
- 3.- El sistema se encuentra en alta turbulencia y las pérdidas por fricción son despreciables con respecto al término de energía cinética ($H_{f_{1-2}} = 0$).
- 4.- Se vuelve a suponer la velocidad constante e igual a la velocidad promedio del fluido.

La ecuación 6.97 se transforma en:

$$(-\Delta P)_c = \frac{\rho U^3}{2 g_c} \quad (6.109)$$

en donde:

$(-\Delta P)_c$ = Caída de presión debido a las pérdidas de energía cinética.

Para n veces, una caída de presión por unidad de longitud la ecuación 6.109 se transforma en:

$$\frac{(-\Delta P)_c g_c}{L} = \frac{n U^3 \rho}{2} \quad (6.110)$$

en donde n es el número de veces que se repite la caída de presión en una unidad de longitud.

Suponiendo que los espacios para el flujo son conductos circulares paralelos, el diámetro de estos últimos tendrá relación proporcional con el diámetro de la partícula. Si se usa n proporcional a $1/D_c$, siendo D_c el diámetro de los canales, la ecuación (6.110) se transforma en:

$$\frac{(-\Delta P)_c \varepsilon_c}{L} = \frac{k_3}{D_c} \rho U^2 \quad (6.111)$$

mientras que, de (6.104) se tiene que:

$$U = \frac{U_s}{\varepsilon} \quad (6.112)$$

y

$$\frac{\varepsilon}{D_p} = \frac{A_p}{V_p} = \frac{4\varepsilon}{D_c(1-\varepsilon)} \quad (6.113)$$

Sustituyendo (6.112) y (6.113) en (6.111) se tiene que:

$$\frac{(-\Delta P)_c \varepsilon_c}{L} = k_c \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^2} \frac{\rho U_s^2}{D_p} \quad (6.114)$$

Esta ecuación fué derivada por Burke y Plumer (1928) para altas velocidades. Sin embargo, las ecuaciones (6.108) y (6.114) no son sino casos límite para la caída de presión en lechos porosos. Sabri y Ergun (1949) encontraron una expresión que involucra ambas pérdidas y en esta incluyen dos parámetros estadísticos que son característicos del medio poroso. Este fué uno de los primeros trabajos en que se reconoció la aditividad de la caída de presión debida a las pérdidas por fricción

y a las pérdidas por energía cinética. Ergun (1952) llegó finalmente a la expresión que Forcheimer (1901) había propuesto para la aditividad:

$$(\Delta P) = (-\Delta P)_f + (-\Delta P)_c \quad (6.115)$$

de donde, sustituyendo 6.108 y 6.114 en 6.115 se tiene:

$$\frac{\Delta P}{\rho} \frac{g_c}{U_s} = k_f \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \frac{\mu U_s}{D_p} + k_c \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3} \frac{G U_s}{D_p} \quad (6.116)$$

donde $G = \rho U_s$.

Rearreglando se tiene:

$$\frac{\Delta P}{L} \frac{g_c}{\mu U_s} \frac{D_p^2}{(1-\epsilon)^2} \epsilon^3 = k_f + k_c \frac{Re}{(1-\epsilon)} \quad (6.117)$$

donde:

$$Re = \frac{D_p G}{\mu} = \frac{D_p U_s \rho}{\mu}$$

El lado izquierdo de la ecuación 6.117 es la relación entre la caída de presión y el término de energía viscosa, y puede definirse como f_v , de la siguiente manera:

$$f_v = k_f + k_c \frac{Re}{(1-\epsilon)} \quad (6.118)$$

Los datos que obtuvo Ergun y aquellos presentados anteriormente fueron utilizados para encontrar los coeficientes k_f y k_c . Los valores que él obtuvo fueron: $k_f = 150$ y $k_c = 1.75$, representando 640 experimentos. Sustituyendo estos valores se obtuvo:

$$f_v = 150 + 1.75 \frac{Re}{(1-\epsilon)} \quad (6.119)$$

que es una de las expresiones más utilizadas para cálculos de caída de presión en medios porosos y que, de acuerdo a Ergun, ajusta muy bien los datos.

Max Leva (1949) y Brownell et al. (1950) propusieron dos correlaciones en las que se toman en cuenta otros factores que no fueron considerados por Ergun.

Otras correlaciones similares son:

Chilton y Colburn

$$f_v = 805/Re \quad (6.120)$$

$$f_v = 38/Re^{0.15} \quad (6.121)$$

Carman (1937)

$$f_v = 180 + 2.97 \left(\frac{Re}{1-\epsilon} \right)^{0.75} \quad (6.122)$$

Wents y Thodos (1963)

$$f_v = \frac{0.396 \left(\frac{Re}{1-\epsilon} \right)}{\left(\frac{Re}{1-\epsilon} \right)^{0.75} - 1.20} \quad (6.123)$$

Handley y Heggs (1968)

$$f_v = 368 + 1.24 \frac{Re}{(1-\epsilon)} \quad (6.124)$$

Hicks (1970)

$$f_v = 6.8 \left(\frac{Re}{1-\epsilon} \right)^{0.75} \quad (6.125)$$

Todas estas correlaciones pueden establecerse de una forma más general (en el caso de la de Wentz y Thodos se despreja el término $(Re(1-\epsilon)^{0.05})$) de la siguiente manera:

$$f_v = a + b \left(\frac{Re}{1-\epsilon} \right)^c \quad (6.126)$$

La ecuación 6.126 es probablemente una relación lo suficientemente generalizada. El hecho de que a, b y c tengan distintos valores implica necesariamente que no son constantes y que, más aún, son función del número de Reynolds. Hicks (1970) se percató precisamente de la variación de las constantes a y b con el número de Reynolds (en su trabajo no incluye la constante c) considerando un rango de números acotados en el intervalo $300 < Re/1-\epsilon < 60,000$, concluyendo que la ecuación de Ergun solo puede aplicarse cuando $Re/1-\epsilon < 500$.

Es importante mencionar que se presentó el análisis de Ergun por dar representaciones físicas más adecuadas, es decir, menos empíricas. Sin embargo deben realizarse las siguientes aclaraciones:

- 1.- En el análisis de Ergun solo se consideran partículas con geometría simple y no incluye de ninguna manera una corrección por la esfericidad de la partícula (tal como lo hacen Leva (1949) y Brownell (1950)) ni para casos en los que el empaque se encuentra con algún tipo de orificios.
- 2.- De acuerdo a su correlación el arreglo de las partículas es al azar y por lo tanto si dos arreglos distintos tienen la misma porosidad, como por ejemplo los arreglos ortorrómbico simple y con canal bloqueado (ambos con porosidad de 0.3954), entonces deberían observar la misma caída de presión, lo cual no sucede.

- 3.- Se considera la velocidad como constante.
- 4.- Debe preferirse utilizar la ecuación de Ergun para el intervalo $Re/(1-\epsilon) < 500$ en caso de geometrías distintas de la esférica, tal como lo recomienda Hicks, aún cuando Ergun obtuvo f_p en el rango de $Re/(1-\epsilon) < 10,000$.
- 5.- Es necesario encontrar la dependencia de las constantes a, b y c con el número de Reynolds para encontrar una correlación más generalizada. Sin embargo, la tendencia actual es un poco diferente y va dirigida a mejorar la correlación de Ergun en los puntos que es débil. Por ejemplo, Gibilaro et al. (1985) indica que las constantes de Ergun fueron determinadas para una porosidad estándar de $\epsilon = 0.4$, por lo que proponen una nueva correlación de la forma:

$$f_p = \frac{\Delta P D_p \epsilon^{4.75}}{\rho U^2 L (1-\epsilon)} = \frac{17.3}{Re} + 0.336 \quad (6.127)$$

la cual está tomando en cuenta la dependencia con la porosidad del factor de fricción y por lo tanto correlaciona mejor los datos para distintas porosidades.

6.5 FLUJO BIFASICO VERTICAL DESCENDENTE.

En este apartado se presentarán tres de los trabajos más relevantes en el análisis de la caída de presión que sufren dos fases que fluyen de manera paralela en un medio poroso. El primero fué el trabajo pionero de Larkins et al. (1961), que establecieron gran parte de los lineamientos a seguir en el análisis del flujo bifásico. Después se

encuentra el trabajo teórico de Sweeny que permite el cálculo de la caída de presión a partir de una correlación para fases simples, para terminar con el trabajo de Charpentier et al., el cual incluye algunas mejores de los trabajos anteriores y que quizá se debe tornar en uno de los trabajos más utilizados en esta área.

El siguiente análisis es el presentado originalmente por Larkins, White y Jeffrey (1961) quienes desarrollaron las primeras expresiones útiles para la caída de presión que sufren dos fases en un medio poroso cuya cimentación se encuentra en una variedad de datos experimentales obtenidos por estos para sistemas gas-líquido.

La derivación es a partir del balance de energía de la ecuación (6.97) cuando se despreja el término cinético y no se obtiene ningún trabajo además de que la densidad prácticamente no varía, lo cual produce :

$$-\frac{\Delta P}{L} + \rho = \frac{H_{fs} \rho}{L} = \delta \quad (6.128)$$

La ecuación (6.128) define a δ como la energía total perdida por fricción en unidades de $(lb_f/ft^3)/ft$. El término ρ no aparece cuando el flujo es horizontal en vista de que no hay cambio de altura. La pérdida de fricción total es independiente de la orientación y su valor se ha encontrado anteriormente para fases simples. Aunque la ecuación (6.128) ha sido desarrollada para un fluido simple se encuentra que es aplicable para flujo bifásico siempre que ρ corresponda a la densidad de la mezcla en el empaque.

Durante el flujo en paralelo a dos fases en un lecho empacado cada fase se encuentra fluyendo de una forma restringida por la presencia de la otra. La porosidad efectiva para una fase está reducida por

la presencia de la otra. La porosidad efectiva para una fase está reducida por la presencia de la segunda. De acuerdo a ésto, las pérdidas de fricción de ambas fases pueden ser escritas en términos del flujo de la fase líquida en un lecho restringido. El número de Reynolds para el líquido puede definirse como :

$$Re'_1 = \frac{D_p U_1 \rho_1}{\mu_1 (\epsilon \Theta_L)} \quad (6.129)$$

El término Θ_L es la saturación del líquido ó la fracción del espacio libre ocupada por el líquido, de tal forma que el producto $\epsilon \Theta_L$ es interpretado como la porosidad efectiva para la fase líquida en el lecho. Este concepto se ilustra en la figura.6.416.

Por otra parte, la expresión de pérdidas por fricción en la forma de Fanning para el flujo de las dos fases queda como :

$$\delta_{lg} = \frac{2f_1 \rho_1 U_1^2}{(\epsilon \Theta_L)^m D_p \rho_c} \quad (6.130)$$

El factor de fricción para la fase líquida puede expresarse en la forma general de Blasius como lo sugirieron Lockhart y Martinelli para flujo bifásico en tuberías. Esta expresión queda para el líquido como :

$$f_1 = \frac{C_1}{(Re'_1)^s} = \frac{C_1}{\left(\frac{D_p U_1 \rho_1}{\mu_1 (\epsilon \Theta_L)^n} \right)^s} \quad (6.131)$$

de donde :

$$\delta_{lg} = C_1 \left(\frac{\mu_1 \epsilon^n}{D_p U_1 \rho_1} \right)^s \left(\frac{2 \rho_1 U_1^2}{\epsilon^m D_p \rho_c} \right) \Theta_L^{(ns-m)} \quad (6.132)$$

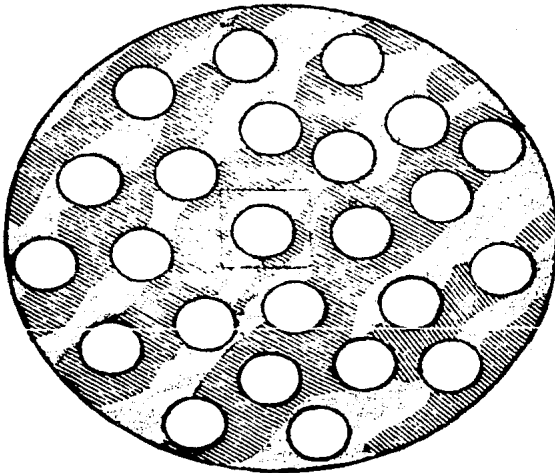
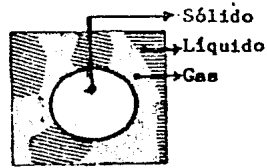


Fig. 6.16 Significado de Θ_L . ϵ es el espacio del lecho para que fluyan ambas fases, mientras que Θ_L es la fracción de ϵ disponible para que fluya el líquido.

Los tres primeros términos pueden reconocerse como las pérdidas por fricción para el líquido fluyendo solo en un lecho no restringido con porosidad efectiva ϵ a la velocidad superficial y condiciones de flujo a dos fases. De donde :

$$\delta_{1g} = \delta_1 \theta_L^{(ns-m)} \quad (6.133)$$

Para el caso del gas se obtiene :

$$\delta_{1g} = \delta_g (1 - \theta_L)^{ns-m} \quad (6.134)$$

Las ecuaciones (6.133) y (6.134) relacionan las pérdidas por fricción para las dos fases con las pérdidas por fricción de las fases simples y la saturación o holdup de líquido para un empaque y modo de flujo dados.

Las pérdidas por fricción de la fase simple pueden calcularse a partir de correlaciones establecidas para esta. Sin embargo, θ_L es un valor desconocido.

Rearreglando (6.133) y (6.134) se tiene :

$$\frac{\delta_{1g}}{\delta_1 + \delta_g} = \frac{1}{\theta_L^{(m-s)} + (1 - \theta_L)^{(m-ns)}} = F_1(\theta_L) \quad (6.135)$$

y

$$X = \left[\frac{\delta_1}{\delta_g} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{\theta_L}{1 - \theta_L} \right]^{(m-ns)/2} = F_2(\theta_L) \quad (6.136)$$

donde F_1 y F_2 son funciones solo de θ_L para un empaque dado y para un patrón de flujo. Se pueden rearrreglar las ecuaciones para obtener :

$$\theta_L = F_3(X) \quad (6.137)$$

y

$$\frac{\delta_{1g}}{\delta_1 + \delta_g} = F_4 (\chi) \quad (6.138)$$

donde F_3 y F_4 son funciones exclusivamente de χ para un empaque dado y para un patrón de flujo específico. Las ecuaciones (6.137) y (6.138) establecen que θ_L y el término de caída de presión para las dos fases son funciones solo de χ para un empaque dado. El tener a χ como variable independiente es muy valioso debido a que solo se calcula a partir de datos establecidos para correlaciones de fase simple.

Las correlaciones entonces quedaron para Larkins et al. como :

$$\log_{10} \theta_L = -0.774 + 0.525(\log_{10} \chi) - 0.109(\log_{10} \chi)^2 \quad (6.139)$$

y •

$$\log_{10} \frac{\delta_{1g}}{\delta_1 + \delta_g} = \frac{0.416}{(\log_{10} \chi)^2 + 0.666} \quad (6.140)$$

Estas dos correlaciones resumen los resultados obtenidos por Larkins et al. El intervalo para el cual estas correlaciones son válidas son, de acuerdo a los autores, en el rango de $0.05 < \chi < 30$.

Puede observarse además que para cuando $\delta_1 \rightarrow 0$ (no existe flujo de líquido) $\chi \rightarrow 0, \log_{10} \chi \rightarrow -\infty$ y por tanto

$$\delta_{1g} = \delta_g \quad (6.141)$$

lo que implica que cuando hay poco líquido la caída de presión para la mezcla es la misma que para el gas.

Para flujo con espuma Larkins et al. encontraron desviaciones de las correlaciones que establecieron.

Análisis teórico para la predicción de la caída de presión.

Otra forma de atacar el problema de la caída de presión del flujo a dos fases es a partir de la suposición de que se puede aplicar una consideración de que las fases se comportan como si fluyeran solas (sistemas simples).

Larkins et al. encontraron que sería deseable eliminar las determinaciones experimentales.

El método que se va a presentar a continuación supone que las fases fluyen de una manera continua (Sweeny, 1964). El desarrollo requiere las suposiciones de Lockhart y Martinelli, además de :

1. El flujo a dos fases a través del lecho es tal que la fase líquida fluye uniformemente sobre la superficie del empaque y ambas fases son continuas.
2. Existe disponible una ecuación para determinar la caída de presión a través del lecho, en términos de las características del lecho, las propiedades del fluido y los flujos para cuando las fases fluyen como si estuvieran solas en el sistema. (Correlaciones del tipo de la de Ergun).
3. La ecuación ó correlación para la caída de presión seleccionada predice adecuadamente la caída de presión a través del lecho para ambas fases cuando existe flujo a dos fases, suponiendo que la presencia de la otra es tomada en cuenta.

Si se supone una ecuación del tipo de Ergun y Orning, se puede expresar de la forma siguiente:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{4U^2}{g_c De} \left[\beta + 4\alpha \left(\frac{W}{De \mu \rho} \right) \right] \quad (6.142)$$

donde De , es el diámetro equivalente del canal, definido como :

$$De = \frac{4 \epsilon}{(1 - \epsilon) S_o} = \frac{4 \epsilon V_p}{(1 - \epsilon) A_p}$$

en la cual ϵ es la fracción libre del lecho y :

$$S_o = \text{Superficie específica del empaque} = \frac{A_p}{V_p} = \frac{\text{área}}{\text{volumen}}$$

La velocidad promedio se relaciona nuevamente con la velocidad superficial del fluido por : $U = U_s/\epsilon$.

por lo que :

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\rho U^2 (1 - \epsilon) S_o}{g_c \epsilon} \left[\beta + \frac{\alpha U (1 - \epsilon) S_o}{U_s \rho} \right] \quad (6.143)$$

La ecuación (6.143) es la ecuación de Ergun, la cual representa los datos de caída de presión de fases simple para cualquier lecho empacado si las constantes α and β son determinadas.

Fase líquida. Se supone, para la fase líquida que las pérdidas por fricción pueden basarse en el área superficial del empaque y la velocidad promedio del líquido con respecto a esta superficie. También se supone un factor de volumen para la fase líquida Θ_L el cual caracteriza la fracción efectiva de la fracción libre en el lecho ocupada por la fase líquida. En este caso :

$$U = \frac{U_{sL}}{\Theta_L \epsilon}$$

y

$$D_L = \frac{4 \Theta_L \epsilon}{(1 - \epsilon) S_o} = \text{Diámetro equivalente para la fase líquida.}$$

de donde la caída de presión para la fase líquida fluyendo bifásicamente queda como:

$$\left(\frac{\Delta P}{L}\right)'_L = \frac{\rho_L U_{SL}^2 (1 - \epsilon) S_o}{\theta_L^2 \epsilon^2 S_c} \left[\beta + \frac{\alpha \mu_L (1 - \epsilon) S_o}{U_{SL} \rho_L} \right] \quad (6.144)$$

Dividiendo por el valor de $(\Delta P/L)$ obtenida para una fase simple

$$\frac{(\Delta P/L)'_L}{(\Delta P/L)_L} = \frac{1}{\theta_L^2} \quad (6.145)$$

En la expresión (6.145), $(\Delta P/L)'$ corresponde a las dos fases y $(\Delta P/L)_L$ a la fase simple. Así mismo debe aclararse que en esta ecuación no se considera ningún efecto de arrastre del líquido ni se considera algún tipo de interacción entre el líquido y la superficie.

Para representar las pérdidas de energía a través de la fase líquida, el término $(\Delta P/L)_L$ debe ser el resultado de la transferencia de energía del líquido al gas y de la disipación en la superficie del empaque. Esta ecuación puede verse como una expresión de la verdadera caída de presión de la fase líquida.

Fase Gas. Para la fase gaseosa se supone que las pérdidas pueden basarse en el área superficial del empaque y la velocidad promedio de la fase líquida. Definiendo θ_L igual que para la fase líquida se tiene

$$\theta_L + \theta_G = 1$$

En este caso la velocidad de la fase gaseosa con respecto a la del líquido es:

$$\begin{aligned} U_G &= \frac{U_{SG}}{\theta_G \epsilon} - \frac{U_{SL}}{\theta_L \epsilon} = \frac{U_{SG}}{\theta_G \epsilon} \left(1 - \frac{U_{SL}}{U_{SG}} \frac{\theta_G \epsilon}{\theta_L \epsilon} \right) \\ &= \frac{U_{SG}}{\theta_G \epsilon} \left(1 - \frac{U_{SL}}{U_{SG}} \frac{\theta_G}{\theta_L} \right) = \frac{U_{SG}(\gamma)}{\epsilon \theta_G} \end{aligned} \quad (6.146)$$

donde

$$Y = 1 - \frac{U_{SL} \theta_G}{U_{SG} \theta_L}$$

Para el gas, el volumen efectivo del empaque y el área de flujo han cambiado debido a la presencia de una película de líquido uniforme.

Si se escoge como referencia un empaque de esferas se tiene que :

$$D_G = \frac{4 \theta_G \epsilon}{(1 - \epsilon) S_o Z'}$$

donde :

$$Z = \left(1 + \frac{\theta_L \epsilon}{1 - \epsilon} \right)^{\frac{1}{3}}$$

de donde, la caída de presión para la fase gaseosa queda como :

$$\left(\frac{\Delta P}{L} \right)'_G = \frac{\rho_G U_{SG}^2 (1 - \epsilon) S_o Y' Z'}{\theta_G^2 \epsilon^3 s_c} \left[\beta + \frac{\alpha \mu_G (1 - \epsilon) S_o Z'}{U_{SG} \theta_G Y} \right] \quad (6.147)$$

dividiendo por el valor para una fase simple :

$$\frac{(\Delta P/L)'_G}{(\Delta P/L)_G} = \frac{H}{\theta_G^2} \quad (6.148)$$

donde

$$H = YZ^2 \left[\frac{\beta Y + \frac{\alpha \mu_G (1 - \epsilon) S_o Z'}{U_{SG} \rho_G}}{\beta + \frac{\alpha \mu_G (1 - \epsilon) S_o}{U_{SG} \rho_G}} \right] \quad (6.149)$$

Las relaciones básicas importantes en este desarrollo son las ecuaciones (6.145) y (6.148) los cuales ofrecen la relación entre la

caída de presión de las fases simples con las de las fases en flujo bifásico. La correlación recibe el nombre del método de equivalencia total (TEM) enfatizando la mayoría de las suposiciones hechas en este desarrollo (Sweeny, 1964) : cada fase puede considerarse continua a través del lecho y la caída de presión para cada fase es idéntica.

Aplicación del método.

La caída de presión total para la fase líquida se da por la combinación de las pérdidas por fricción y la carga (cabeza) del fluido :

$$\left(\frac{\Delta P}{L} \right)_L^{\text{total}} = \left(\frac{\Delta P}{L} \right)_L' - h_L = \frac{(\Delta P/L)_L}{\theta_L^2} - h_L \quad (6.150)$$

donde h_L es la cabeza ó carga del líquido. Para la fase gaseosa se tiene :

$$\left(\frac{\Delta P}{L} \right)_G^{\text{total}} = \left(\frac{\Delta P}{L} \right)_G' - h_G = \frac{(\Delta P/L)_G^H}{\theta_G^2} - h_G \quad (6.151)$$

Pero como se supone que las caídas de presión totales son iguales para ambas fases :

$$\left(\frac{\Delta P}{L} \right)_{LG}^t = \frac{(\Delta P/L)_L}{\theta_L^2} - h_L = \frac{(\Delta P/L)_G^H}{\theta_G^2} - h_G \quad (6.152)$$

Como θ_L y θ_G están relacionados con $\theta_L = 1 - \theta_G$ se obtiene la relación :

$$\left[\frac{(\Delta P/L)_L}{(\Delta P/L)_{LG}^t + h_L} \right]^{\frac{1}{3}} + \left[\frac{(\Delta P/L)_G^H}{(\Delta P/L)_{LG}^t + h_G} \right] = 1 \quad (6.153)$$

Para determinar $(\Delta P/L)_{LG}$ puede usarse el siguiente procedimiento.

1. Suponer θ_L ($0 < \theta_L < 1$).
2. Calcular θ_G y H.
3. Calcular un nuevo valor para θ_L a partir de la relación

$$\theta_L = \frac{1}{\left[\frac{(\Delta P/L)_G}{(\Delta P/L)_L} \left(H + \theta_G \frac{h_L - h_G}{(\Delta P/L)_G} \right) \right]^{\frac{1}{3}}} \quad (6.154)$$

4. Repetir 2 y 3 hasta obtener un valor de θ_L constante, (de 3 a 6 iteraciones).
5. Usar la ecuación (6.152) ó (6.153) para calcular $(\Delta P/L)_{LG}^t$ por lo que previamente se deben determinar $(\Delta P/L)_G$ y $(\Delta P/L)_L$ mediante correlaciones.

La principal restricción para esta correlación es que solo aplica para las regiones continuas de gas y de líquido en el flujo a dos fases. En una modificación a la correlación TEM original, se hace $H=1$, y se desarrollan las ecuaciones con este valor para dicho parámetro.

Comparación entre un balance de fuerza y uno de energía para el flujo bifásico.

El siguiente análisis es quizá uno de los más utilizados actualmente (Morsi et al., 1984) para el análisis de la caída de presión durante el flujo vertical descendente de dos fases aunque pueden encontrarse ligeras modificaciones del trabajo original que desarrollaron Charpentier et al (1969).

Este tipo de correlaciones son probablemente las que más futuro tienen ya que sus bases teóricas son sólidas.

En el desarrollo de Charpentier et al (1969) se parte de las siguientes suposiciones:

1. La presión es uniforme en toda una sección transversal de la columna para los dos fluidos.
2. El flujo es isotérmico.
3. La fracción de superficie de cada fase es una sección transversal es igual a la fracción en volumen correspondiente.
4. Si existe transferencia de masa, ésta no tiene influencia en hidrodinámica de los fluidos.
5. El sistema se encuentra a régimen permanente.

En vista de que la presión puede interpretarse tanto como una fuerza por unidad de área como por una energía mecánica por unidad de volumen, se pueden establecer dos tipos de balances para el desarrollo de correlaciones.

1. Balance de fuerzas.

Si se toma un elemento de volumen como el de la fig. 6.17, la ecuación general de conservación de fuerza y cantidad de movimiento se reduce a:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fuerzas de} \\ \text{presión} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Fuerza de} \\ \text{gravedad} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Fuerzas de} \\ \text{fricción} \end{array} \right\}$$

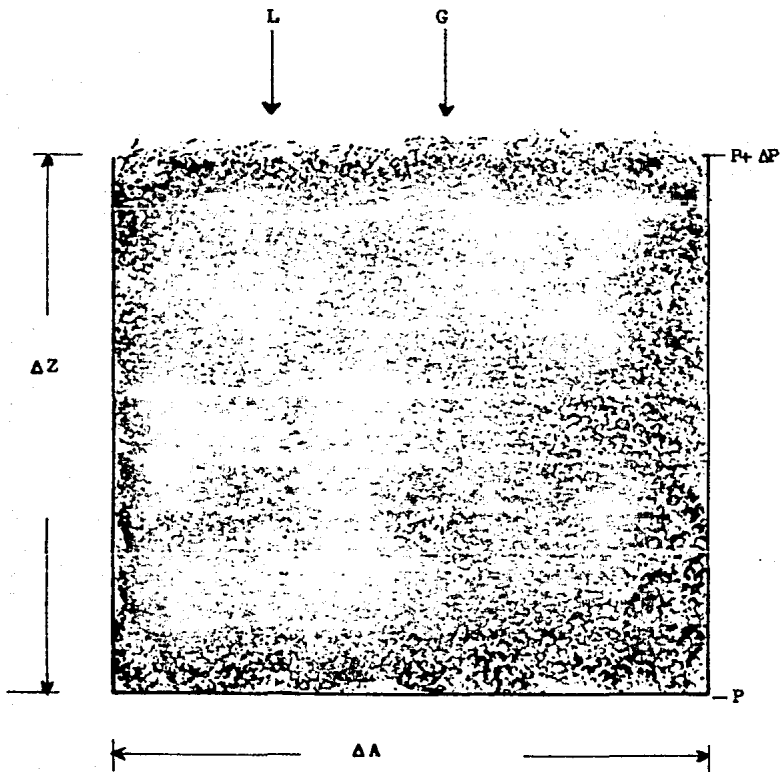


Fig. 6.17 Elemento de volumen para flujo a dos fases

Para el líquido se tiene:

a) Fuerzas de presión.

$$\Delta P(\Delta A \epsilon \theta_L) [-] (g_f/cm^2)(cm^2) = g_f$$

donde

θ_L = Fracción del lecho ocupada por el líquido.

ϵ = Fracción del espacio libre ocupado por el líquido.

b) Fuerza de gravedad.

$$\rho_L g \Delta z \Delta A (\epsilon \theta_L) [-] (g_m/cm^3)(g_f/g_m)(cm)(cm^2) = g_f$$

c) Fuerzas de fricción.

$$F_L = F_{LS}(1-\epsilon)(\Delta z \Delta A) - F_{LG}(\Delta A \Delta z)$$

donde

F = Fuerzas de fricción por unidad de volumen.

L = Líquido.

S = Sólido

G = Gas

El signo (-) indica (Charp et al., 1969) que el gas viaja más rápido que el líquido.

Para el gas:

a) Fuerzas de presión.

$$\Delta P \Delta A \alpha (1 - \theta_L)$$

b) Fuerza de gravedad.

$$\rho_G g \Delta z \Delta A (\epsilon(1-\theta_L))$$

c) Fuerzas de fricción.

$$F_G = F_{GS}(1-\epsilon)(\Delta z \Delta A) + F_{LG}(\Delta A \Delta z)$$

De esta forma los balances quedan como:

Líquido.

$$\Delta P \Delta A \epsilon \theta_L + \rho_L g \Delta A \Delta z (\epsilon \theta_L) = F_{LS}(1-\epsilon)(\Delta z \Delta A) - F_{LG}(1-\epsilon)(\Delta z \Delta A) \quad (6.155)$$

Gas.

$$\Delta P \Delta A (1-\theta_L) + \rho_G g \Delta A \Delta z (\epsilon(1-\theta_L)) = F_{GS}(1-\epsilon)(\Delta z \Delta A) + F_{LG}(1-\epsilon)(\Delta z \Delta A) \quad (6.156)$$

Sumando (6.155) y (6.156) y tomando $F = F_{LS} + F_{GS}$ y dividiendo entre $\epsilon \Delta A \Delta z$.

$$\frac{\Delta P}{\Delta z} + g (\rho_L \theta_L + \rho_G (1-\theta_L)) = F \quad (6.157)$$

con el fin de tener ΔP expresada como una columna de líquido se divide entre $g \rho_{H_2O}$ y se obtiene

$$\xi_{LG} = \frac{F}{g \rho_{H_2O}} = \frac{\Delta H}{\Delta z} + (1/\rho_{H_2O})(\rho_L \theta_L + \rho_G (1-\theta_L))$$

= adimensional (6.158)

la cual es una expresión adimensional que relaciona en forma general las pérdidas por fricción y la caída de presión para flujo bifásico.

2. Balance de energía.

El balance planteado es:

$$\left(\begin{array}{l} \text{Calor degradado} \\ \text{por fricción} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Energía mecánica} \\ \text{de entrada} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Energía mecánica} \\ \text{de salida} \end{array} \right)$$

Para el líquido.

a) Calor degradado por fricción.

$$H_{fL} [=] (g_f \text{ cm} / \text{s})$$

b) Energía mecánica de entrada.

$$u_L \Delta \Delta P (\epsilon \theta_L) [=] (\text{cm/s})(\text{cm}^3)(g_f/\text{cm}^3) [=] g_f \text{ cm} / \text{s}$$

c) Energía mecánica de salida.

$$u_L \rho_L g \Delta \Delta z (\epsilon \theta_L) [=] (\text{cm/s})(g_m/\text{cm}^3)(g_f/g_m)(\text{cm}^3)(\text{cm}) [=] g_f \text{ cm} / \text{s}$$

Para el gas.

a) Calor degradado por fricción.

$$H_{fG}$$

b) Energía mecánica de entrada.

$$u_G \Delta \Delta P (\epsilon(1-\theta_L))$$

c) Energía mecánica de salida.

$$u_G \rho_G g \Delta \Delta z (\epsilon(1-\theta_L))$$

de donde:

$$H_{fL} = u_L \epsilon \theta_L \Delta A \Delta P + u_L \epsilon \theta_L \rho_L g \Delta A \Delta z \quad (6.159)$$

donde u_L es la velocidad media del líquido, esto es:

$$u_L = \frac{L_s}{\rho_L \epsilon \theta_L} = \frac{u_{LS}}{\epsilon \theta_L} \quad (6.160)$$

siendo L_s el flux másico superficial del líquido, mientras que para el gas:

$$H_{fG} = u_G \epsilon (1 - \theta_L) \Delta A \Delta P + u_G \epsilon (1 - \theta_L) \rho_G g (\Delta A \Delta z) \quad (6.161)$$

donde u_G es la velocidad media del gas.

$$u_G = \frac{G_s}{\rho_G (1 - \theta_L)} = \frac{u_{Gs}}{\epsilon (1 - \theta_L)} \quad (6.162)$$

en la que G_s es el flux másico superficial del gas.

Sumando (6.159) y (6.161) y dividiendo entre $\epsilon \Delta A \Delta z$

$$H_M = \frac{H_{fL} + H_{fG}}{\epsilon \Delta A \Delta z} = \left[\theta_L u_L + u_G (1 - \theta_L) \right] \frac{\Delta P}{\Delta z} + \epsilon \left[u_L \rho_L \theta_L + u_G \rho_G (1 - \theta_L) \right] = g_f / (s \text{ cm}^2) \quad (6.163)$$

dividiendo entre g_{H_2O} se tiene que:

$$\epsilon_{LG} = \frac{H_M}{\rho_{H_2O} g} = \left[\theta_L u_L + u_G (1 - \theta_L) \right] \frac{\Delta H}{\Delta z} + \left(1 / \rho_{H_2O} \right) \left[u_L \rho_L \theta_L + u_G \rho_G (1 - \theta_L) \right] \quad (6.164)$$

la cual relaciona el flux de energía con la caída de presión.

Las expresiones (6.158) y (6.164) son las obtenidas por Charpentier et al (1969) para correlacionar la caída de presión. Sin embargo la parte de mayor interes es la del uso de estas ecuaciones para casos particulares. Pero antes de desarrollar estos, se presenta el concepto de fluido equivalente. El cual indica que la mezcla es un fluido continuo equivalente cuya densidad está dada por:

$$\rho_m = \rho_L \theta_L + \rho_G (1 - \theta_L) \quad (6.165)$$

y

$$u_m = u_L \theta_L + u_G (1 - \theta_L) \quad (6.166)$$

Para el caso en que $\rho_{H_2O} = \rho_L$ las ecuaciones (6.158) y (6.164) se reducen a:

$$\delta_{LG} = \frac{\Delta H}{\Delta z} + \theta_L + \frac{\rho_G}{\rho_L} (1 - \theta_L) \quad (6.167)$$

$$\xi_{LG} = u_m \frac{\Delta H}{\Delta z} + u_L \theta_L + u_G (1 - \theta_L) \frac{\rho_G}{\rho_L} \quad (6.168)$$

Se puede ver que la única forma de que los dos balances (6.158) y (6.164) conduzcan a la misma ecuación es que:

$$u_m = u_L = u_G \quad (6.169)$$

y

$$\delta_{LG} = \frac{\xi_{LG}}{u_m} \quad (6.170)$$

Lo que indica que "el balance de fuerzas y el de energía conducen a la misma ecuación, solo en el caso para el cual el gas y el líquido viajan a la misma velocidad".

Lo que trae como consecuencia que el fluido equivalente solo tiene sentido cuando $u_L = u_G$. Es decir que la densidad de la mezclas solo se puede evaluar a partir de los valores de θ_L , ρ_L y ρ_G cuando $u_L = u_G$ y por lo tanto, el cálculo de ΔP que se basa en las ecuaciones (6.141) y (6.142) solo es válido para estas condiciones.

Casos Límite.

En la siguiente parte se se desarrollan las ecuaciones que permitirán el cálculo de ΔH y por lo tanto de ΔP .

Para calcular los valores de ξ_{LG} en función de los fluxes L y G se combinan las ecuaciones (6.160) y (6.162) con (6.164) para obtener.

$$\xi_{LG} = \left[\frac{L}{\epsilon \rho_L} + \frac{G}{\epsilon \rho_G} \right] \frac{\Delta H}{\Delta z} + \frac{L+G}{\epsilon \rho_{H_2O}} \quad (6.171)$$

En el caso de flujo de gas continuo se tiene $L=0$, $\theta_L=0$ y las relaciones (6.158) y (6.171) se reducen a:

$$\delta_G = \left(\frac{\Delta H}{\Delta z} \right)_G + \frac{\rho_G}{\rho_{H_2O}} \quad (6.172)$$

y

$$\epsilon_G = \frac{G}{\epsilon \rho_G} \left[\left(\frac{\Delta H}{\Delta z} \right)_G + \frac{\rho_G}{\rho_{H_2O}} \right] = \frac{G}{\epsilon \rho_G} \delta_G \quad (6.173)$$

Si el empaque se encuentra con flujo burbuja, el líquido ocupa todo el espacio vacío $\theta_L = 1$ y entonces $G = 0$:

$$\delta_{LB} = \left(\frac{\Delta H}{\Delta z} \right)_L + \frac{\rho_L}{\rho_{H_2O}} \quad (6.174)$$

y

$$\epsilon_{LB} = \frac{L}{\epsilon \rho_L} \left[\frac{\Delta H}{\Delta z} + \frac{\rho_L}{\rho_{H_2O}} \right] = \frac{L}{\epsilon \rho_L} (\delta_L) \quad (6.175)$$

Si la columna se encuentra en régimen de riachuelos (trickle) $\theta_L \neq 0$, pero Charpentier et al., encontraron que $\Delta H = 0$ para sistemas en los que $G = 0$, de donde:

$$\delta_{LR} = \frac{\rho_L \theta_L + \rho_G (1 - \theta_L)}{\rho_L} = \frac{\rho_m}{\rho_L} \quad (6.176)$$

$$\epsilon_{LR} = \frac{L}{\epsilon_{H_2O}} = \frac{L}{\epsilon \rho_m} \delta_{LR} \quad (6.177)$$

Para poder utilizar estas ecuaciones Charpentier et. al., usan correlaciones dadas por Larkins et al. (1961):

$$Y = \left(\frac{\delta_{LG}}{\delta_L + \delta_G} \right) \quad Y = \left(\frac{\epsilon_{LG}}{\epsilon_L + \epsilon_G} \right) \quad (6.178a)$$

$$X = \left(\frac{\delta_L}{\delta_G} \right)^{0.5} \quad X = \left(\frac{\epsilon_L}{\epsilon_G} \right)^{0.5} \quad (6.178b)$$

y

$$\log_{10} Y = \frac{0.416}{(\log_{10} X)^2 + 0.666} \quad 0.05 < X < 30 \quad (6.179)$$

donde δ_L y δ_G se determinan a partir de una correlación para sistemas simples (como la de Ergun). Con (6.179) se determina Y y con este valor y la ecuación (6.178) se calcula δ_{LG} ó ξ_{LG} que se usa para encontrar ΔH en las ecuaciones (6.158) y (6.171) para sistemas bifásicos.

Estas correlaciones están restringidas para flujo continuo de las fases.

Sin embargo, se requieren valores de Θ_L es decir el porcentaje de saturación con líquido de los espacios libres externos o holdup, en vista de que son necesarios para el cálculo de δ_{LG} y ξ_{LG} y por tanto de ΔP , la correlación propuesta por Larkins et al., (1961) es:

$$\log_{10} \Theta_L = -0.774 + 0.5251 \log_{10} X - 0.109 (\log_{10} X)^2 \quad (6.180)$$

para $0.05 < X < 30$

Sato et al., (1973) proponen:

$$\log_{10} \Theta_L = -0.363 + 0.168 \log_{10} X' - 0.043 (\log_{10} X')^2 \quad (6.181)$$

para $0.05 < X' < 100$

donde

$$X' = \left(\frac{L/G}{1 + \frac{\Delta P_G \Delta z}{\rho_g c}} \right)^{0.5}$$

Charpentier y Favier (1975) recomiendan esta última relación para propósitos de diseño en la determinación del holdup para sistemas con o sin espuma y para cualquier régimen de flujo en empaques catalíticos.

Para finalizar esta sección es recomendable indicar que existen mapas de flujo a dos fases en medios porosos de uso similar al flujo bifásico en tuberías, como por ejemplo los de Charpentier et al., (1975) y de Talmor (1977).

NOMENCLATURA CAPITULO VII

- A**
- A** : Relación superficie externa a volumen de la partícula.
- A_t** : Area de transferencia de la partícula catalítica.
- B**
- (Bi)_m** : Número adimensional Biot de transferencia de masa o Sherwood.
- (Bi)_h** : Número adimensional Biot de transferencia de calor o Nusselt.
- C**
- C** : Concentración total, base molar.
- C_i** : Concentración del componente i, base molar.
- C_{A_s}** : Concentración del componente A en la superficie, base molar.
- C_f** : Concentración del reactivo en el seno del fluido, base molar.
- \bar{C}** : Concentración total adimensional, C/C_{A_s} .
- \bar{C}_A** : Concentración adimensional del componente A, C_A/C_{A_s} .
- D**
- D_{ef}** : Coeficiente de difusión efectiva.
- D_{e,mac}** : Coeficiente de difusión efectiva en macroporos.
- D_{e,mic}** : Coeficiente de difusión efectiva en micró poros.
- D_{i-m}** : Coeficiente de difusión del componente i en la mezcla.
- E**
- E_a** : Energía de activación.

H

- $(-ΔH)$: Cambio en la entalpía debido a la reacción.
 h' : Módulo de Thiele en función de propiedades del fluido.
 h_c : Coeficiente de transferencia convectiva de calor.

I

- I_0, I_1 : Funciones de Bessel de primera clase y orden cero y uno respectivamente.

K

- K_A : Constante de adsorción de A.
 K_Q : Constante de adsorción de Q.
 K_i : Constante de adsorción del componente i.
 K_0, K_1 : Funciones de Bessel de segunda clase de orden cero y uno respectivamente.
 k : Constante de velocidad de reacción.
 k_i : Constante de velocidad de reacción, para la reacción i.
 k_c : Coeficiente de transferencia de masa convectiva.
 k_{ef} : Conductividad térmica efectiva.
 k_f : Velocidad de reacción en el seno del fluido.
 k_s : Constante de velocidad de reacción en la superficie.
 k_0 : Constante de velocidad de reacción, de referencia.

L

- L : Longitud característica.

M

- m : Coeficiente estequiométrico de $A \rightarrow mB$.

N

- N_A : Flux molar del componente A.
 n : Moles del sistema.
 N : Orden de reacción.

P

- P : Presión.
 P : Variable falsa (dummy) en las ecuaciones (7.108) y (7.145).
 P_A : Presión parcial de A.
 P_{i_s} : Presión parcial de i en la superficie.
 P_q : Presión parcial de Q.
 P_s : Presión total en la superficie.

Q

- q : Flux de energía en la partícula.

R

- R : Radio del cilindro o esfera.
 : Velocidad de reacción (7.212).
 : Constante del modelo del gas ideal.
 R' : Derivada de R con respecto a C_A , ecuación (7.297).
 R_A : Velocidad de formación o desaparición de A.
 R_{A_s} : Velocidad de formación o desaparición de A en la superficie.
 R_B : Constante del modelo del gas ideal (7.208).
 R_{real} : Velocidad de reacción real.

- R_m : Radio de microporos.
- r : Coordenada radial.
- r_o : Radio de la partícula.
- S**
- S : Arca superficial.
- S_g : Superficie externa de la partícula.
- T**
- T : Temperatura del sistema.
- T_f : Temperatura del fluido.
- $T_{máx}$: Temperatura máxima.
- T_s : Temperatura en la superficie de la partícula.
- U**
- u : Variable falsa (dummy) en las ecuaciones (7.47) y (7.172).
- V**
- v : Velocidad del fluido.
- V_p : Volumen de la partícula.
- W**
- w : Parámetro introducido en la ecuación (7.139).
- X**
- X : Variable adimensional usada para microporos.

- X : Longitud adimensional, x/L .
- x : Primera coordenada rectangular.
- x_A : Fracción mol del componente A.
- x_{A_S} : Fracción mol del componente A en la superficie.
- Y
- Y : Variable adimensional utilizada para microporos.
- y : Concentración adimensional. $x_A/x_{A_S} = C_A/C_{A_S}$.

LETRAS GRIEGAS

- α : Parámetro adimensional definido por (7.171c).
 α : Variablerutilizada en lugar de C en (7.147).
 α_T : parámetro adimensional definido por (7.147)
 α_c : Relación de tiempo de difusión macro-micropartícula.
 β : Parámetro adimensional definido por (7.162).
 β' : Parámetro definido por (7.201).
 γ : Número de Arrhenius. (7.165).
 ϵ : Porosidad.
 η : Factor de efectividad.
 η' : Factor de efectividad con cambio de volumen, sección 7.5.
 η'' : Factor de efectividad evaluado a condiciones del fluido, sección 7.10.
 η_C : Factor de efectividad para coordenadas cilíndricas.
 η_E : Factor de efectividad para coordenadas esféricas.
 η_R : Factor de efectividad para coordenadas rectangulares, placa plana.
 θ : Módulo de cambio de volumen.
 θ_A : Cobertura en la superficie catalítica.
 λ : Parámetro definido como $\sqrt{k/D_{ef}}$
 η : Módulo de Thiele generalizado.
 ν_i : Criterio estequiométrico del reactivo-producto i.
 ρ_p : Densidad de la partícula catalítica.
 ϕ : Módulo de Thiele.
 ϕ' : Módulo de Aris (Módulo de Thiele normalizado).
 ϕ : Módulo global para reacción reversible.
 ϕ_C : Módulo de Thiele para partículas cilíndricas.
 ϕ_C' : Módulo de Aris para partículas cilíndricas.

- ϕ_E : Módulo de Thiele para partículas esféricas.
- ϕ_E' : Módulo de Aris para partículas esféricas.
- ϕ_R : Módulo de Thiele para placa plana.
- ϕ_R' : Módulo de Aris para cordenadas rectangulares.
- ϕ_1, ϕ_2 : Módulos para las reacciones individuales en la reacción global reversible.
- δ^{-1} : Transformada inversa de Laplace.

CAPITULO VII

DIFUSION CON REACCION EN UN MEDIO POROSO CATALITICO

INTRODUCCION

La forma más común de clasificar las reacciones químicas para su estudio es dividir las en reacciones homogéneas y reacciones heterogéneas. El primer tipo es aquel en el cual tanto los reactivos como los productos intermedios y finales se encuentran en una misma fase física.

Las reacciones heterogéneas involucran a la mayoría de las reacciones químicas encontradas en los procesos industriales. En éstas, se presenta la existencia de dos o más fases dentro del sistema de reacción las cuales pueden ser el reactivo, el producto principal o intermedio ó inclusive el medio en el cual se está llevando a cabo la reacción.

Resulta adecuado introducir una subdivisión para las reacciones heterogéneas: las catalíticas y las no catalíticas. El presente estudio está restringido al análisis de las reacciones catalíticas sólido-fluido en las que la fase sólida es un catalizador poroso y el fluido se difunde dentro del catalizador durante la reacción. La importancia del estudio de este tipo de sistemas reside en el hecho de poder ser utilizado para la caracterización y el diseño del corazón de un proceso industrial: el reactor. Asimismo, sirve como base para el estudio de sistemas de reacción fluido-sólido no catalíticas. En este capítulo se in-

introduce un concepto importante conocido como factor de efectividad, el cual se desarrolla para los casos más importantes y representativos de los múltiples trabajos que sobre el área se han escrito.

Al término del capítulo se habrán revisado las distintas formas de evaluar el factor de efectividad para diferentes condiciones de reacción que son la base para el modelado y diseño de reactores.

7.1 PROCESOS DE TRANSPORTE EN UNA REACCION CATALIZADA

Para que se lleve a efecto una reacción en el interior de una partícula catalítica se hace necesario efectuar el transporte de energía y masa entre el seno del fluido y el lugar donde se lleva a cabo la reacción en el interior del catalizador. En la figura 7.1 se esquematizan los pasos involucrados en los procesos citados anteriormente, que son:

Transporte de masa

- 1.- Transferencia convectiva de masa de los reactivos desde el seno del fluido hasta la superficie externa del catalizador la cual ya ha sido analizada con anterioridad (capítulo 6).
- 2.- Transporte de masa por difusión de los reactivos desde la superficie externa del catalizador hacia el lugar donde se lleva a cabo la reacción dentro de la estructura porosa (capítulo 5).
- 3.- Adsorción de los reactivos dentro de la superficie catalítica (capítulo 4).
- 4.- Reacción catalítica sobre la superficie.
- 5.- Desorción de los productos de la superficie catalítica (capítulo 4).
- 6.- Transporte de masa por difusión de los productos desde el sitio de reacción hasta la superficie externa del catalizador.
- 7.- Transferencia de masa por convección de los productos desde la superficie externa del catalizador hacia el seno del fluido.

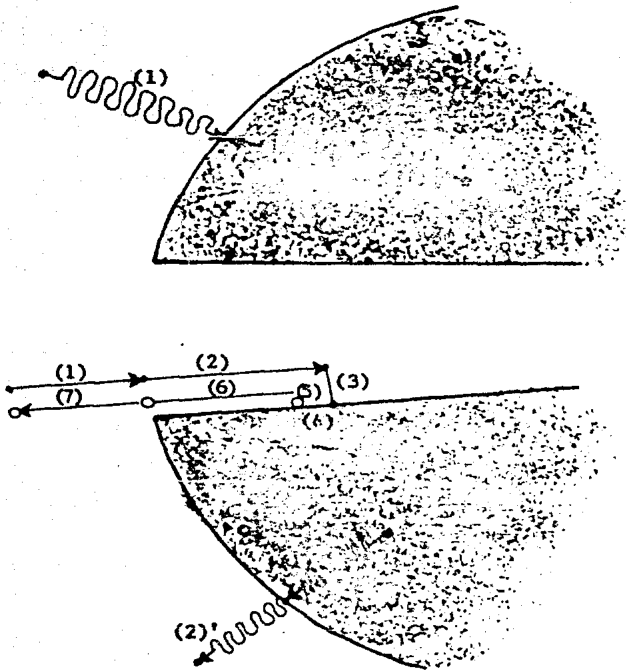


Fig. 7.1 Pasos involucrados en el transporte de masa y energía dentro de un sólido poroso.

Transporte de energía

Aquí pueden presentarse dos casos: la reacción puede ser endotérmica o exotérmica. Para el primer caso los pasos involucrados son:

- 1.- Transferencia convectiva de energía desde el seno del fluido hasta la superficie externa del catalizador.
- 2.- Transferencia conductiva de energía desde la superficie externa hacia el centro de la partícula catalítica.

Mientras que, para el caso exotérmico se tiene:

- 1.- Transferencia conductiva de energía desde el centro de la partícula hacia la superficie externa del catalizador.
- 2.- Transferencia convectiva de energía desde la superficie externa del catalizador hacia el seno del fluido.

Cada uno de estos pasos tiene asociada una velocidad. El paso que se lleva a cabo de una manera más lenta es el que determina la velocidad global del proceso por lo que se denota como paso controlante. Este concepto puede simplificar los problemas en estudio y puede dar una buena aproximación para algunos casos, de tal forma que si se puede hacer el análisis global de velocidad de los pasos o si se puede contar con ciertos criterios para saber cual es el paso controlante (si existe alguno), se está en disponibilidad de caracterizar el sistema en estudio. Un concepto que nos permite conocer la velocidad global de un sistema con reacción es el llamado factor de efectividad, el cual se aborda en el siguiente apartado.

7.2 FACTOR DE EFECTIVIDAD EN SISTEMAS ISOTERMICOS

Para la caracterización de la reacción en un catalizador poroso se hace necesario conocer la velocidad a la que ocurre el proceso global. Thiele (1939) define un parámetro conocido como factor de efectividad, el cual expresa la relación que existe entre la velocidad real a la que se lleva a cabo el proceso y la velocidad que se tendría si no hubiera resistencia a la transferencia de masa dentro del catalizador, y por lo tanto, la concentración en cualquier punto de la superficie interna sería igual a la concentración presente en la superficie externa, y que puede ser expresado por:

$$\eta = \frac{\text{Velocidad real del proceso}}{\text{Velocidad de reacción a condiciones de superficie}} \quad (7.1)$$

donde η es el factor de efectividad, representado por:

$$\eta = \frac{\text{Flux molar de A a través de la superficie (Superficie de transferencia, de la partícula catalítica)}}{\text{Volumen de la partícula catalítica} \times \text{Velocidad de formación o desaparición del componente A a la concentración superficial } C_{A_s}} \quad (7.2)$$

$$\eta = \frac{(\text{Area}_x) (N_{Ax})}{\text{Volumen total} (R_{A_s})} \quad (7.3)$$

Las geometrías más estudiadas son los gránulos con forma de placa plana, cilíndrica o esférica. Para sistemas isotérmicos y con contra-difusión equimolar unidireccional, se tiene que:

Para una placa plana con un área A_t y un espesor $2L$, en la que A_t es tan grande con respecto a $2L$ que puede considerarse que la transferencia de masa ocurre únicamente a través de las dos caras de la tableta,

por lo que el área de transferencia de masa efectiva es $2A_t$. Mientras que el volumen de la partícula es $A_t(2L)$, por lo que el factor de efectividad para la placa plana es:

$$\eta_R = \frac{2A_t D_{ef} \frac{dC_A}{dx}}{A_t (2L) R_A} \quad (7.4)$$

Para la geometría cilíndrica se hace una suposición análoga, considerando que solo hay transferencia de masa en la dirección radial. Siendo el área de transferencia $2\pi RL$ y el volumen del cilindro $\pi R^2 L$, con lo que el factor de efectividad para la tableta cilíndrica queda expresado como:

$$C = \frac{2\pi RL D_{ef} \frac{dC_A}{dr}}{\pi R^2 L R_A} \quad (7.5)$$

Finalmente, en el gránulo esférico al considerar exclusivamente la transferencia de masa en la dirección radial, se tiene que el área de transporte es $4\pi R^2$ y el volumen de la esfera $4/3\pi R^3$, por lo que al sustituir en la expresión general que define al factor de efectividad, se obtiene la relación para la geometría esférica:

$$E = \frac{4\pi R^2 D_{cf} \frac{dC_A}{dr}}{4/3\pi R^3 R_A} \quad (7.6)$$

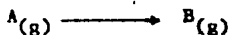
A continuación se desarrollan las expresiones para estas geometrías, considerándose la cinética de primer orden para una reacción irreversible.

7.3 FACTOR DE EFECTIVIDAD DE GEOMETRIAS SIMPLES PARA UNA REACCION IRREVERSIBLE DE PRIMER ORDEN

Caso I. Placa plana

Supóngase que se tiene un catalizador poroso con forma geométrica de placa plana, como el mostrado en la figura 7.2, con las siguientes características:

- (a) Régimen permanente.
- (b) Transferencia unidimensional de masa (en la dirección x).
- (c) Reacción de primer orden, que cumple la ley de la potencia, irreversible y sin cambio de volumen.



- (d) Sistema isotérmico.
- (e) La concentración en ambas orillas de la placa es C_{A_0} .
- (f) Perfil de concentración simétrico.
- (g) Solo hay transporte por difusión.
- (h) Coeficiente de difusión constante.

De la ecuación general de transferencia de masa:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \underline{v} \cdot \nabla C_A = D_{ef} \nabla^2 C_A + R_A \quad (2.28)$$

De acuerdo con la característica (a):

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0 \quad (7.7)$$

La condición (g) establece que:

$$\underline{v} \cdot \nabla C_A = 0 \quad (7.8)$$

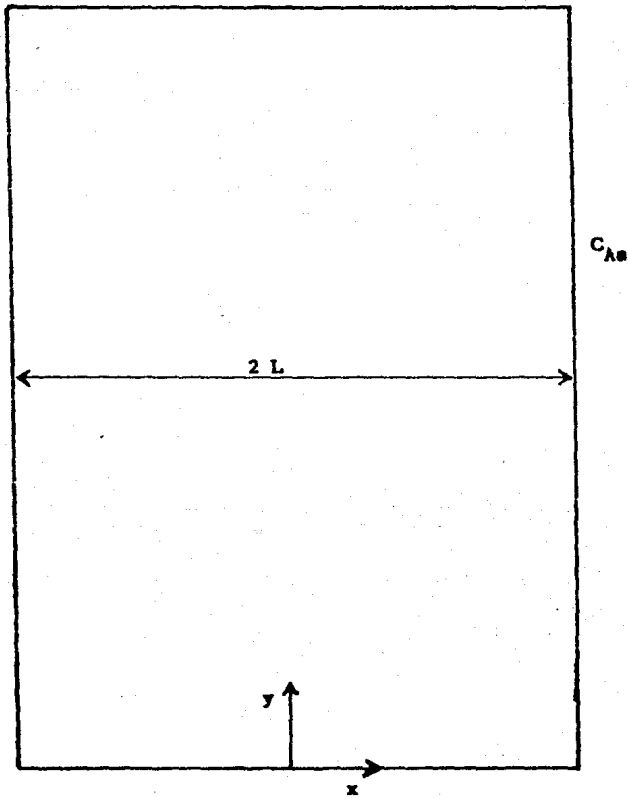


Fig. 7.2 Tableta catalítica plana.

Tomando en cuenta la característica (b) se tiene:

$$D_{ef} \frac{d^2 C_A}{dx^2} + R_A = 0 \quad (7.9)$$

Aplicando el modelo de ley de potencia al término de reacción:

$$D_{ef} \frac{d^2 C_A}{dx^2} - k C_A = 0 \quad (7.10)$$

Dividiendo entre D_{ef} :

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} - \frac{k}{D_{ef}} C_A = 0 \quad (7.11)$$

Denotando $\lambda^2 = k/D_{ef}$:

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} - \lambda^2 C_A = 0 \quad (7.12)$$

Con condiciones a la frontera :

$$\text{C. F. 1} \quad x = L \quad C_A = C_{A_s} \quad (7.13a)$$

$$\text{C. F. 2} \quad x = 0 \quad \frac{dC_A}{dx} = 0 \quad (7.13b)$$

La segunda condición a la frontera surge de considerar un perfil de concentraciones simétrico.

Dado que (7.12) es una ecuación lineal homogénea de segundo orden con coeficientes constantes, la solución para el caso de dos raíces reales distintas, puede escribirse como:

$$C_A = c_1 e^{\lambda x} + c_2 e^{-\lambda x} \quad (7.14)$$

Derivando con respecto a x :

$$\frac{dC_A}{dx} = c_1 \lambda e^{\lambda x} - c_2 \lambda e^{-\lambda x} \quad (7.15)$$

sustituyendo (7.13b) en la ecuación (7.15)

$$0 = c_1 \lambda e^{\lambda(0)} - c_2 \lambda e^{-\lambda(0)} \quad (7.16)$$

por lo que:

$$c_1 = c_2 \quad (7.17)$$

sustituyendo (7.17) y (7.13a) en (7.14) se obtiene:

$$C_{A_S} = c_1 (e^{\lambda L} + e^{-\lambda L}) \quad (7.18)$$

de donde:

$$c_1 = c_2 = \frac{C_{A_S}}{e^{\lambda L} + e^{-\lambda L}} \quad (7.19)$$

Sustituyendo c_1 y c_2 de la ecuación (7.19) en las ecuaciones (7.14) y (7.15) se tiene:

$$\begin{aligned} C_A &= C_{A_S} \frac{e^{\lambda x} + e^{-\lambda x}}{e^{\lambda L} + e^{-\lambda L}} \\ &= C_{A_S} \frac{\cosh(\lambda x)}{\cosh(\lambda L)} \end{aligned} \quad (7.20)$$

y

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dx} &= C_{A_S} \frac{e^{\lambda x} - e^{-\lambda x}}{e^{\lambda L} - e^{-\lambda L}} \\ &= C_{A_S} \lambda \frac{\sinh(\lambda x)}{\cosh(\lambda L)} \end{aligned} \quad (7.21)$$

Evaluando (7.21) y la velocidad de reacción en la superficie:

$$\left. \frac{dC_A}{dx} \right|_{x=L} = C_{A_S} \lambda \frac{\sinh(\lambda L)}{\cosh(\lambda L)} = C_{A_S} \tanh(\lambda L) \quad (7.22)$$

$$R_{A_S} = k C_{A_S} \quad (7.23)$$

sustituyendo (7.22) y (7.23) en (7.4):

$$\eta = \frac{2A_t \text{ ef } C_{A_S} \lambda \tanh(\lambda L)}{A_t (2L) k C_{A_S}} \quad (7.24)$$

Cancelando términos y sustituyendo la expresión de λ :

$$\phi = \frac{\tanh(\phi_R)}{\phi_R} \quad (7.25)$$

donde

$$\phi_R = \lambda L = L (k/D_{ef}) \quad (7.26)$$

En esta última ecuación se encuentra la definición del módulo de Thiele en coordenadas rectangulares (ϕ_R) que es una relación de las resistencias cinética y difusiva en el proceso global y cuyo nombre se debe a que fué Thiele (1939) quién determinó por primera vez la relación existente entre el factor de efectividad y dicho módulo.

En la figura 7.3 se puede apreciar la gráfica de la variación del factor de efectividad isotérmico para el caso desarrollado anteriormente, mientras que en la figura 7.4a y 7.4b se pueden apreciar los perfiles de concentración (C_A/C_{A_S}) en el interior de la tableta para distintos valores del módulo de Thiele.

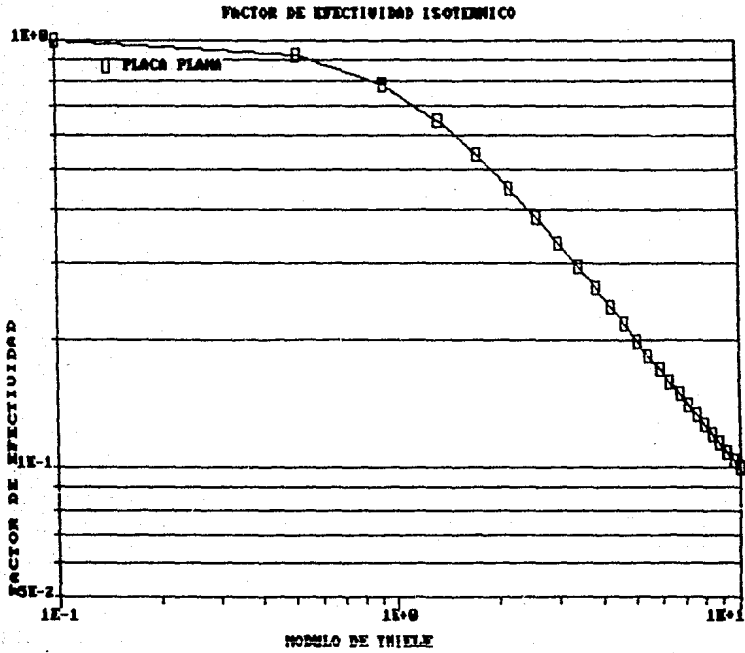


Fig. 7.3 Factor de efectividad isotérmico para placa plana

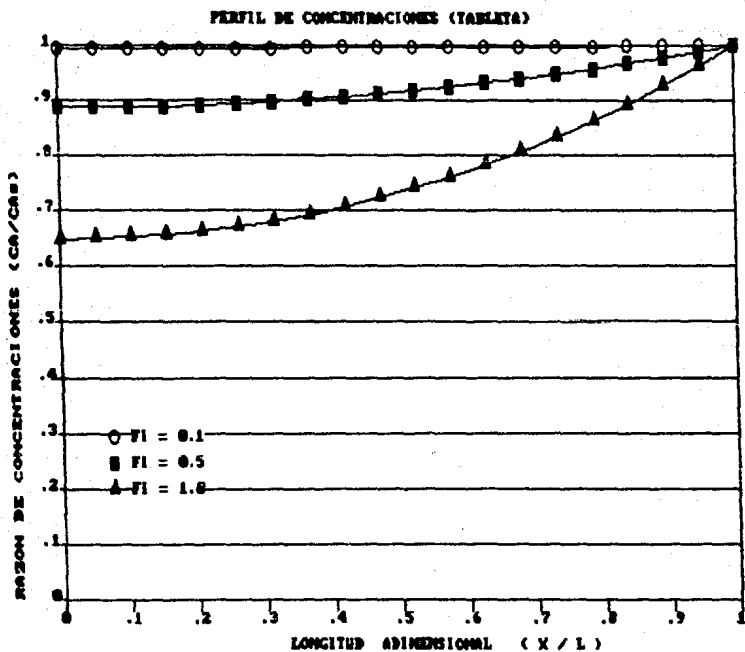


Fig. 7.4a Perfil de concentraciones en una placa plana.
(Módulos de Thiele pequeños).

PERFIL DE CONCENTRACIONES (TABLETA)

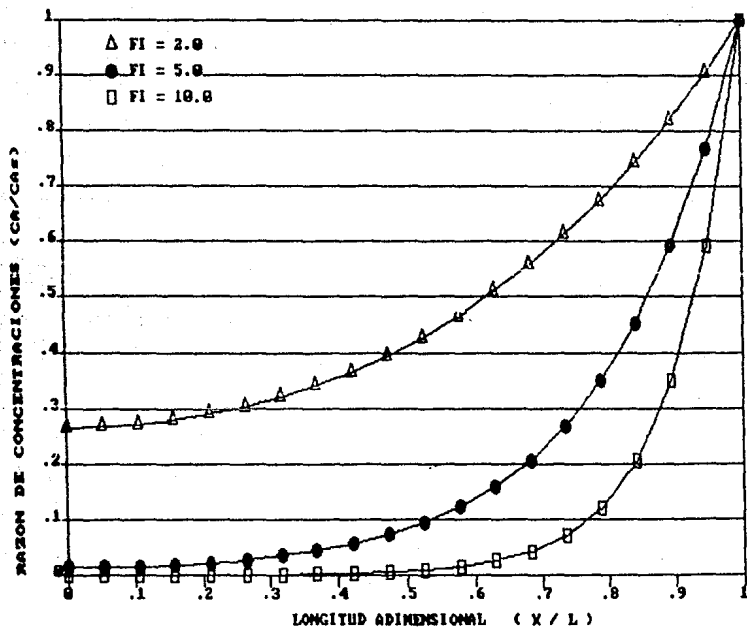


Fig. 7.4 b Perfil de concentraciones en una placa plana.
(Módulos de Thiele grandes).

De estas figuras se puede observar que a módulos de Thiele bajos, por ejemplo 0.1, la resistencia difusiva dentro de la tableta es prácticamente despreciable y la concentración del reactivo es casi homogénea a lo largo de toda la tableta, lo que implica que toda la velocidad de la reacción es prácticamente igual a la que se efectúa en la superficie y por lo tanto, el factor de efectividad que se define como la relación de velocidades tiende a uno.

De acuerdo a estas gráficas, para $\phi_R < 0.5$, la resistencia difusiva carece de importancia. Sin embargo, cuando ϕ_R es mayor, por ejemplo, 10, se está llevando a cabo mucho más rápido el proceso cinético que el difusivo. Se puede observar que la concentración para $(x/L) < 0.6$ es casi despreciable, lo cual implica que la reacción se está llevando a cabo en una sola capa de la tableta entre $0.6 < (x/L) \leq 1.0$, debido a la resistencia dada por la difusión, lo que trae como consecuencia que la velocidad de reacción dentro de la partícula es significativamente menor que en la superficie y por lo tanto, se tienen valores bajos del factor de efectividad.

Estas conclusiones determinadas a partir de este caso, aunque simples, son representativas del análisis que se hace para distintas geometrías y casos más complejos que involucren algunas otras resistencias como podrá verse más adelante.

Caso II. Partícula cilíndrica.

Se tiene un gránulo de catalizador poroso de forma cilíndrica sin transferencia axial, con las siguientes características:

(a) Régimen permanente.

- (b) Transferencia unidireccional de masa (dirección radial).
 (c) Reacción de primer orden, que cumple la ley de potencia, irreversible y sin cambio de volumen.



- (d) Sistema isotérmico.
 (e) La superficie en toda la superficie externa del cuerpo es C_{A_B} .
 (f) Perfil de concentraciones simétrico.
 (g) Solo hay transporte por difusión.
 (h) Coeficiente de difusión constante.

Por un análisis análogo al caso anterior se tiene que la ecuación de transferencia de masa para este caso es:

$$D_{ef} \nabla^2 C_A + R_A = 0$$

la cual se transforma para coordenadas cilíndricas en:

$$D_{ef} \left(\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dC_A}{dr} \right) - kC_A = 0 \quad (7.27)$$

dividiendo entre D_{ef} , multiplicando por r^2 y recordando la definición de λ .

$$r^2 \frac{d^2 C_A}{dr^2} + r \frac{dC_A}{dr} - \lambda r^2 C_A = 0 \quad (7.28)$$

para el sistema establecido (fig. 7.5) se tienen las siguientes condiciones a la frontera:

$$\text{C.F. 1} \quad r=R \quad C_A = C_{A_B} \quad (7.29a)$$

$$\text{C.F. 2} \quad r=0 \quad \frac{dC_A}{dr} = 0 \quad (7.29b)$$

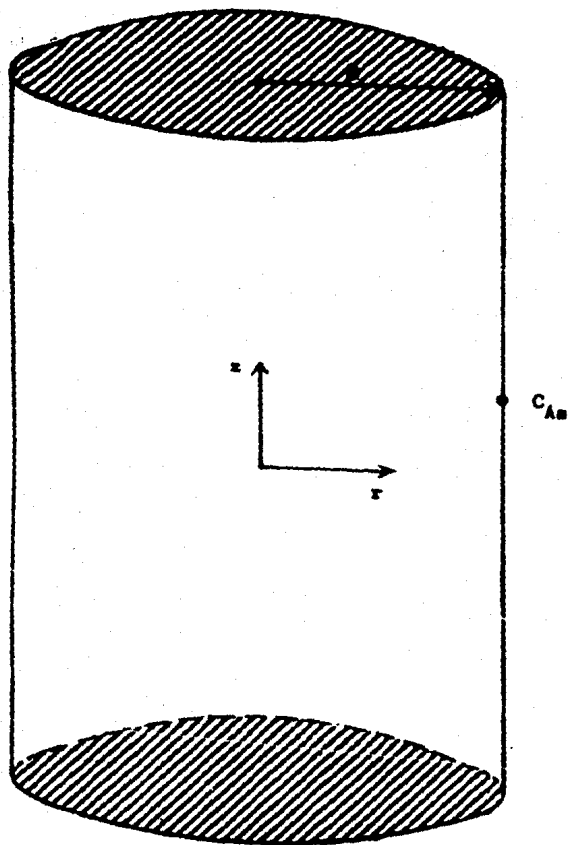


Fig. 7.5 Esquema de una partícula catalítica cilíndrica.

la segunda condición a la frontera se debe a la simetría del perfil de concentraciones.

La ecuación (7.28) es del tipo Bessel modificada de orden cero, por lo que la solución puede establecerse como:

$$C_A = C_1 I_0(\lambda r) + C_2 K_0(\lambda r) \quad (7.30)$$

donde I_0 es la función de Bessel modificada de primera clase y orden cero, y K_0 es la función de Bessel modificada de segunda clase y orden cero, y el término entre paréntesis representa la funcionalidad de I_0 y K_0 con λr .

Derivando (7.30) con respecto a r , tenemos:

$$\frac{dC_A}{dr} = C_1 \lambda I_1(\lambda r) + C_2 \lambda K_1(\lambda r) \quad (7.31)$$

donde I_1 y K_1 son las funciones antes mencionadas, ahora de primer orden, definidas como:

$$I_1 = \frac{d K_0}{d r} \quad (7.32a)$$

$$K_1 = \frac{d I_0}{d r} \quad (7.32b)$$

sustituyendo la ecuación (7.29b) en (7.31) y considerando los valores asociados a $I_1(\lambda r)$ y $K_1(\lambda r)$, se obtiene:

$$0 = C_1 \lambda I_1(0) + C_2 \lambda K_1(0) \quad (7.33)$$

$$I_1(0) = 0 \quad (7.34)$$

$$K_1(0) = \infty \quad (7.35)$$

por lo que el primer término del lado derecho de (7.33) es cero y la

única forma de cumplir la igualdad con cero es que $C_2=0$, puesto que $\lambda \neq 0$ y $K_1(0)=\infty$.

Sustituyendo (7.29a) y $C_2=0$ en (7.30):

$$C_{A_S} = C_1 I_0(\lambda R) \quad (7.36)$$

Despejando C_1

$$C_1 = \frac{C_{A_S}}{I_0(\lambda R)} \quad (7.37)$$

Sustituyendo C_1 y C_2 en (7.30) y (7.31):

$$C_A = \frac{C_{A_S} I_0(\lambda r)}{I_0(\lambda R)} \quad (7.38)$$

$$\frac{dC_A}{dr} = \frac{C_{A_S} \lambda I_1(\lambda r)}{I_0(\lambda R)} \quad (7.39)$$

Evaluando (7.39) y la velocidad de reacción en la superficie, se tiene:

$$\left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=R} = \frac{C_{A_S} \lambda I_1(\lambda R)}{I_0(\lambda R)} \quad (7.40)$$

$$R_A = k C_{A_S} \quad (7.41)$$

sustituyendo en (7.5)

$$\eta = \frac{2 \pi R L D_{ef} C_{A_S} \lambda I_1(\lambda R) / I_0(\lambda R)}{w R^2 L k C_{A_S}} \quad (7.42)$$

cancelando términos y sustituyendo la expresión de ϕ_c :

$$\eta = \frac{2}{\phi_c} \frac{I_1(2\phi_c)}{I_0(2\phi_c)} \quad (7.42')$$

donde

$$\phi_c = R (k/D_{ef})^{0.5} \quad (7.43)$$

Caso III. Partícula esférica.

Considerese un gránulo de catalizador poroso de forma esférica, (fig. 7.6), bajo las mismas condiciones planteadas en los dos casos anteriores. Así la ecuación de transferencia de masa es:

$$D_{ef} \nabla^2 C_A + R_A = 0$$

y para coordenadas esféricas

$$D_{ef} \left(\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} \right) - k C_A = 0 \quad (7.44)$$

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} - \frac{k}{D_{ef}} C_A = 0 \quad (7.45)$$

con condiciones a la frontera:

$$\text{C.F. 1} \quad r=R \quad C_A = C_{A_s} \quad (7.46a)$$

$$\text{C.F. 2} \quad r=0 \quad \frac{dC_A}{dr} = 0 \quad (7.46b)$$

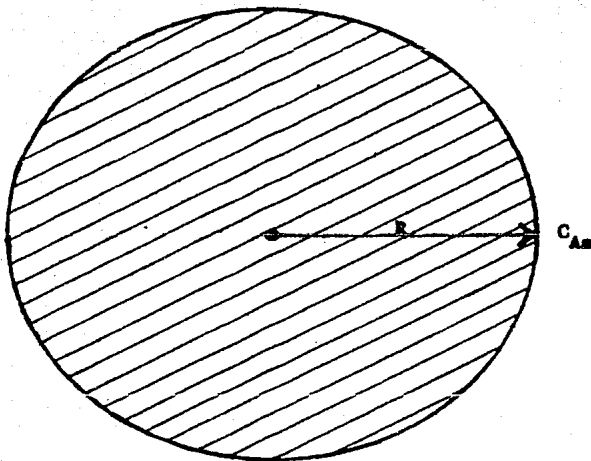


Fig. 7.6 Partícula catalítica esférica.

En este caso se requiere realizar un cambio de variable para obtener la solución, entonces si:

$$C_A = \frac{u}{r} \quad (7.87)$$

$$\frac{dC_A}{dr} = -\frac{u}{r^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} \quad (7.48)$$

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} = \frac{2u}{r^3} - \frac{1}{r^3} + \frac{du}{dr} - \frac{1}{r} \frac{d^2 u}{dr^2} - \frac{1}{r^2} \frac{du}{dr} \quad (7.49)$$

Sustituyendo en (7.45) y multiplicando por r :

$$\frac{d^2 u}{dr^2} - \lambda^2 u = 0 \quad (7.50)$$

en donde $\lambda^2 = k/D_{ef}$.

La solución de (7.50) (isomorfa a (7.12)), es:

$$u = C_1 e^{\lambda r} + C_2 e^{-\lambda r} \quad (7.51)$$

por lo que haciendo nuevamente el cambio a la variable original:

$$C_A r = C_1 e^{\lambda r} + C_2 e^{-\lambda r} \quad (7.52)$$

$$C_A = \frac{1}{r} (C_1 e^{\lambda r} + C_2 e^{-\lambda r}) \quad (7.53)$$

derivando con respecto al radio:

$$\frac{dC_A}{dr} = \frac{r(C_1 e^{\lambda r} - C_2 e^{-\lambda r})}{r^2} - \frac{(C_1 e^{\lambda r} + C_2 e^{-\lambda r})}{r^2} \quad (7.54)$$

multiplicando por r^2

$$r^2 \frac{dC_A}{dr} = C_1 e^{\lambda r} (\lambda r - 1) - C_2 e^{-\lambda r} (\lambda r + 1) \quad (7.55)$$

y sustituyendo (7.46b):

$$(0)^2 (0) = C_1(1) (\lambda(0) - 1) - C_2(1)(\lambda(0) + 1)$$

$$0 = -C_1 - C_2$$

$$C_2 = -C_1 \quad (7.56)$$

Sustituyendo (7.56) y (7.46a) en (7.53), obtenemos:

$$C_{A_B} = \frac{C_1 e^{\lambda R} - C_1 e^{-\lambda R}}{R} \quad (7.57)$$

y por tanto:

$$C_1 = \frac{C_{A_B} R}{e^{\lambda R} - e^{-\lambda R}} \quad (7.58)$$

con lo cual después de la sustitución de las constantes (7.53) se transforma en:

$$C_A = C_{A_B} \frac{e^{\lambda r} - e^{-\lambda r}}{e^{\lambda R} - e^{-\lambda R}} \frac{R}{r}$$

$$C_A = C_{A_B} \frac{R}{r} \frac{\sinh(\lambda r)}{\sinh(\lambda R)} \quad (7.59)$$

y (7.54) se convierte en:

$$\frac{dC_A}{dr} = \frac{(e^{\lambda r} (\lambda r - 1) + e^{-\lambda r} (\lambda r + 1)) C_{A_S} R}{e^{\lambda R} - e^{-\lambda R}} \quad (7.60)$$

Evaluando (7.60) y la velocidad de reacción en la superficie:

$$\left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=R} = \frac{(e^{\lambda R} + e^{-\lambda R}) C_{A_S} R^2}{(e^{\lambda R} - e^{-\lambda R}) R^2} - \frac{(e^{\lambda R} - e^{-\lambda R}) C_{A_S} R}{(e^{\lambda R} - e^{-\lambda R}) R^2}$$

$$\left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=R} = \lambda C_{A_S} \frac{\cosh(\lambda R)}{\sinh(\lambda R)} - \frac{C_{A_S}}{R}$$

$$\left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=R} = C_{A_S} \left(\frac{\lambda}{\tanh(\lambda R)} - \frac{1}{R} \right) \quad (7.61)$$

$$R_{A_S} = k C_{A_S}$$

Sustituyendo estas dos últimas relaciones en (7.6) para obtener el factor de efectividad en coordenadas esféricas, se tiene:

$$\eta = \frac{\frac{4 \pi R^2}{3 \pi R^2} D_{ef} C_{A_S} \left(\frac{\lambda}{\tanh(\lambda R)} - \frac{1}{R} \right)}{k C_{A_S}}$$

$$\eta = \frac{3}{\phi_e} \left(\frac{1}{\tanh(\phi_e)} - \frac{1}{\phi_e} \right) \quad (7.62)$$

donde:

$$\phi_e = \lambda R. \quad (7.63)$$

La ecuación (7.62) representa el factor de efectividad en coordenadas esféricas para las condiciones ya especificadas.

Observando la expresión más general del factor de efectividad, ecuación (7.6), se encuentra que a valores altos ($\eta=1$), el proceso global corresponde a las condiciones de superficie debido a que la velocidad de transporte es muy rápida y el proceso controlante es la velocidad de la reacción. Por el contrario, a valores bajos del factor de efectividad, la velocidad de transporte es muy lenta con respecto a la velocidad de reacción, por lo cual el proceso está controlado por la difusión. Es importante tener presente que las dos situaciones antes mencionadas son los casos límite, no obstante pueden presentarse condiciones tales que ambas contribuciones sean importantes.

Módulo de Aris (Módulo de Thiele normalizado).

A pesar de que el módulo de Thiele se ha hecho famoso con este nombre, es conveniente aclarar que E. W. Thiele (1939), no es el autor original de este concepto como aparece en la mayoría de los trabajos referentes al tema, debido a que anteriormente Jütner (1909) y Danköler (1936) habían establecido el concepto de efectividad y un parámetro adimensional cinético-difusional, respectivamente.

Aris (1975) introdujo el concepto de módulo de Thiele normalizado (ϕ'), el cual queda definido por:

$$\phi' = \frac{\lambda V_p}{S_g} = \frac{V_p}{S_g} \left[\frac{k}{D_{ef}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7.64)$$

donde V_p es el volumen de la partícula y S_g es la superficie externa. Este módulo no difiere sustancialmente del módulo de Thiele original y lo que intenta es relacionar las diferentes geometrías mediante el uso de una longitud característica. La principal ventaja de esta normalización es que al existir una relación establecida entre las distintas geometrías, basta con analizar un caso y extender los resultados a las demás geometrías. Por ejemplo, el análisis para la placa plana generalmente se toma como caso base, debido a la relativa simplicidad del desarrollo con respecto a las demás geometrías.

Normalizando las ecuaciones (7.25), (7.42) y (7.62) obtenemos:

$$\eta = \frac{\tanh(\phi'_R)}{\phi'_R} \quad (7.65)$$

$$\bar{r}_C = \frac{1}{\phi'_C} \frac{I_1(2\phi'_C)}{I_0(2\phi'_C)} \quad (7.66)$$

$$\eta_E = \frac{1}{\phi'_E} \left(\frac{1}{\tanh(3\phi'_E)} - \frac{1}{3\phi'_E} \right) \quad (7.67)$$

Para valores ϕ'_R grandes, $\tanh\phi'_R = 1$ por lo que (7.65) se convierte en:

$$\eta_R = \frac{1}{\phi'_R} \quad (7.68)$$

Para valores altos de ϕ'_C , haciendo uso de la relación asintótica:

$$I_n(x) = \frac{e^x}{(2\pi x)^{0.5}}$$

la cual es válida para valores altos de x y cualquier n , por lo que $I_0(x) = I_1(x)$ y la ecuación (7.66) puede aproximarse como:

$$\eta_C = \frac{1}{\phi_C} \quad (7.69)$$

Para valores grandes de ϕ_E , $\tanh(3\phi_E) = 1$, además de que el segundo término dentro del paréntesis cuadrado tiende a cero, por lo que la ecuación (7.67) se transforma en:

$$\eta_E = \frac{1}{\phi_E} \quad (7.70)$$

Sustituyendo los valores numéricos en estas expresiones se puede verificar que el error involucrado en estas aproximaciones debe ser menor al 5% para $\phi_R > 1.86$, $\phi_C > 21.0$ ó $\phi_E > 10.8$. Estas expresiones se conocen como aproximaciones asintóticas al factor de efectividad.

Toda la base teórica que hasta aquí se ha sustentado responde a un cierto número de suposiciones que generalmente son difíciles de demostrar. Entre las modificaciones que se han realizado a los modelos básicos están la de considerar sistemas no isotérmicos, reacciones reversibles y/o con cambio de volumen, mecanismos de transporte diferentes al de difusión y cinética diferente del modelo de ley de potencia. Algunas de estas modificaciones se desarrollarán en las siguientes secciones, pero cabe mencionar que si bien el análisis anteriormente realizado es muy simplificado, esto no implica que no sea representativo de un gran número de los estudios realizados hasta ahora, aún cuando no funcione para el diseño preliminar de sistemas complejos.

7.4 REACCION REVERSIBLE DE PRIMER ORDEN.

En esta sección se establecerá una expresión en la cual se toma en cuenta la reversibilidad de la reacción, analizándose un catalizador en forma de placa plana, dentro del cual se lleva a cabo la reacción:



bajo condiciones isotérmicas. Excepto el tipo de cinética el análisis es análogo al efectuado en la sección 7.3, caso I, con lo que la ecuación de transferencia de masa toma la forma:

$$D_{ef} \frac{d^2 C_A}{dx^2} - k_1 C_A + k_2 C_B = 0 \quad (7.71)$$

tomando en cuenta que para cualquier momento la concentración en mol del sistema es la suma de las concentraciones molares de los componentes, se tiene que:

$$C_A + C_B = C \quad (7.72)$$

donde C permanece constante debido a la estequiometría de la reacción.

Estableciendo las condiciones a la frontera asociadas a la simetría del perfil de concentraciones (C.F. 1) y a la uniformidad de la concentración en la superficie (C.F. 2):

$$\text{C.F. 1} \quad x=0 \quad \frac{dC_A}{dx} = 0 \quad (7.73a)$$

$$\text{C.F. 2} \quad x=L \quad C_A = C_{A_B} \quad (7.73b)$$

despejando C de (7.72) y sustituyendo en (7.71) se obtiene:

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} - \left(\frac{k_1}{D_{\text{aef}}} + \frac{k_2}{D_{\text{aef}}} \right) C_A + \frac{k_2}{D_{\text{aef}}} C = 0 \quad (7.74)$$

y tomando las variables adimensionales:

$$X = \frac{x}{L}$$

$$\bar{C}_A = \frac{C_A}{C_{A_B}}$$

$$\bar{C} = \frac{C}{C_{A_B}}$$

entonces la ecuación (7.74) es:

$$\frac{d^2 \bar{C}_A}{dX^2} - L^2 \left(\frac{k_1}{D_{\text{aef}}} + \frac{k_2}{D_{\text{aef}}} \right) \bar{C}_A + L^2 \frac{k_2}{D_{\text{aef}}} \bar{C} = 0 \quad (7.74a)$$

considerando los módulos adimensionales:

$$\phi_1^2 = L^2 \left(\frac{k_1}{D_{\text{aef}}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad ; \quad \phi_2^2 = L^2 \left(\frac{k_2}{D_{\text{aef}}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\phi^2 = \phi_1^2 + \phi_2^2$$

y sustituyendo en la ecuación (7.74a)

$$\frac{d^2 \bar{C}_A}{dX^2} - \phi^2 \bar{C}_A + \phi_2^2 \bar{C} = 0 \quad (7.75)$$

con las siguientes condiciones a la frontera:

$$\text{C.F. 1} \quad X=0 \quad \frac{d\bar{C}_A}{dX} = 0 \quad (7.76a)$$

$$\text{C.F. 2} \quad X=1 \quad \bar{C}_A = 1 \quad (7.76b)$$

La solución de la ecuación (7.75) se obtendrá por el método de transformada de Laplace. La transformada de dicha ecuación es:

$$s^2 C(s) - s C_1 - C_2 + \phi_2^2 \frac{\bar{C}}{s} - \phi^2 C(s) = 0 \quad (7.77)$$

donde $C(s)$ es la transformada de Laplace de \bar{C}_A . Despejando $C(s)$:

$$C(s) = \frac{C_2 + s C_1 - \phi_2^2 \bar{C}/s}{s^2 - \phi^2} \quad (7.78)$$

La inversión término a término produce:

$$\mathcal{L}^{-1} \left(\frac{C_2}{(s^2 - \phi^2)} \right) = \frac{C_2}{\phi} \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{\phi}{(s^2 - \phi^2)} \right) = \frac{C_2}{\phi} \sinh(\phi X) \quad (7.79a)$$

$$\mathcal{L}^{-1} \left(\frac{s C_1}{(s^2 - \phi^2)} \right) = C_1 \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{s}{(s^2 - \phi^2)} \right) = C_1 \cosh(\phi X) \quad (7.79b)$$

$$\mathcal{L}^{-1} \left(\frac{\phi_2^2 \bar{C}}{s(s^2 - \phi^2)} \right) = \frac{\phi_2^2 \bar{C}}{\phi^3} \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{\phi^3}{s(s^2 - \phi^2)} \right) = \frac{\phi_2^2 \bar{C}}{\phi^3} \sinh^2(\phi X) \quad (7.79c)$$

Por lo que la nueva inversión de la ecuación (7.78) es:

$$\bar{C}_A = C_1 \cosh(\phi X) + \frac{C_2}{\phi} \sinh(\phi X) - \frac{\phi_2^2}{\phi^3} \sinh^2(\phi X) \quad (7.80)$$

Esta ecuación representa el perfil de concentraciones adimensional, cuando se presenta una cinética reversible de primer orden con estequiometría uno a uno en una placa plana.

Para la determinación del flux molar es necesario derivar la ecuación (7.80) con respecto a la longitud adimensional, esto es:

$$\frac{d\bar{C}_A}{dX} = C_1 \phi \operatorname{senh}(\phi X) + C_2 \cosh(\phi X) - \frac{\phi_2^2 \bar{C}}{\phi^2} \operatorname{senh}(\phi X) \cosh(\phi X) \quad (7.81)$$

sustituyendo (7.76a) se encuentra que:

$$C_2 = 0$$

con (7.76b) y $C_2=0$ en (7.80), se determina que el valor de C_1 es:

$$C_1 = \frac{1 + \frac{\phi_2^2 \bar{C}}{\phi^2} \operatorname{senh}^2(\phi)}{\cosh(\phi)}$$

de donde la ecuación (7.81) se transforma en:

$$\frac{d\bar{C}_A}{dX} = \phi \left(1 + \frac{\phi_2^2 \bar{C}}{\phi^2} \operatorname{senh}^2(\phi) \right) \frac{\operatorname{senh}(\phi X)}{\cosh(\phi)} - \frac{\phi_2^2 \bar{C}}{\phi^2} \operatorname{senh}(\phi X) \cosh(\phi X) \quad (7.82)$$

para evaluar el factor de efectividad es necesario conocer el flux molar en la superficie, por lo que expresando la ecuación (7.82) en forma dimensional y considerando las condiciones en la superficie, es decir, $x=L$ se tiene que:

$$\left. \frac{dC_A}{dx} \right|_{x=L} = \frac{C_{A_0}}{L} \left(\phi \left(1 + \frac{\phi_2^2 \bar{C}}{\phi^2} \sinh^2(\phi) \right) \tanh(\phi) - \frac{\phi_2^2 \bar{C}}{4\phi^2} \sinh(\phi) \right) \quad (7.83)$$

y por lo tanto al hacer las sustituciones correspondientes en la ecuación de definición del factor de efectividad, se tiene:

$$\eta_R = \frac{\text{AREA D}_{ef} \left(\frac{C_{A_0}}{L} \left(\phi \left(1 + \frac{\phi_2^2 \bar{C}}{\phi^2} \sinh^2(\phi) \right) \tanh(\phi) - \frac{\phi_2^2 \bar{C}}{4\phi^2} \sinh(\phi) \right) \right)}{\text{AREA (L)} \left((k_1 + k_2) C_{A_0} - k_2 C \right)}$$

$$\eta_R = \frac{\left(1 + 2 \frac{\phi_2^2 \bar{C}}{\phi^2} \sinh^2(\phi) \right) \tanh(\phi) - \frac{\phi_2^2 \bar{C}}{4\phi^2} \sinh(\phi)}{\phi - \frac{\phi_2^2 \bar{C}}{2}} \quad (7.84)$$

La ecuación (7.84) es la expresión para el factor de efectividad en términos de dos módulos. El significado de ϕ_2 es el de la contribución de la velocidad de la reacción inversa a la velocidad global del proceso. Cuando la reacción es prácticamente irreversible k_2 tiende a cero y se obtiene que:

$$\eta_R = \frac{\tanh(\phi)}{\phi}$$

que es la expresión para la reacción irreversible, es decir que bajo estas condiciones $\phi = \phi_1$.

El módulo global ϕ , vendría siendo entonces un factor asociado a la velocidad de la reacción neta. Así, pueden obtenerse valores del

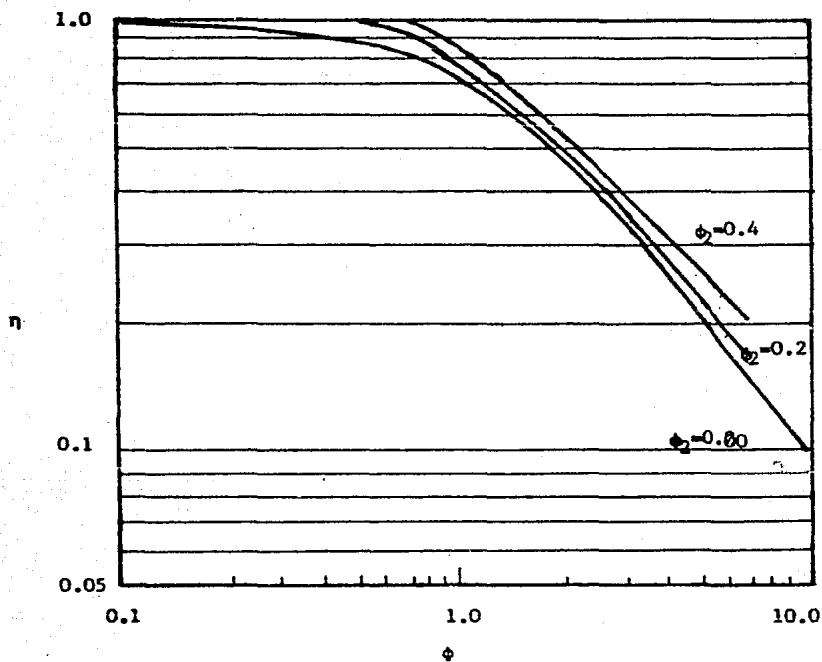


Fig. 7.7 Factor de efectividad PARA REACCIÓN reversible./
 ($\phi_2 = 0.0, 0.2, 0.4$)

factor de efectividad en función de ϕ para diferentes valores de ϕ_1
y de la concentración total.

7.3 SISTEMAS CON CAMBIO DE VOLUMEN DEBIDO A LA REACCION.

Los desarrollos presentados anteriormente consideran reacciones químicas en las cuales el número de moles de reactivos y productos es el mismo, esto es, que no hay un cambio en el número de moles debido a la reacción, por lo que si son componentes gaseosos se presenta la contradifusión equimolar. En este apartado se considera un sistema con cambio en el número de moles debido a la reacción y se analiza su influencia en el proceso de transporte y reacción.

Thiele (1939) analizó la reacción con cambio de volumen para una placa plana, determinando la variación del factor de efectividad con respecto a un ϕ_R modificado, para diferentes valores de los parámetros independientes. Hawthorne (1961) correlacionó al factor de efectividad con un módulo de Thiele modificado, ϕ'_E , para una cinética de primer orden en una partícula esférica. Satterfield (1963) presenta los datos de Hawthorne y recalcula los datos de Thiele en función del módulo modificado de Hawthorne ϕ'_R , y presenta también los datos de este último para partículas esféricas.

Wheeler (1955) estudió la reacción con cambio de volumen para una cinética de orden general en una placa plana, considerando además el cambio de la presión total dentro de los poros, por lo que además del mecanismo de difusión debido a los gradientes de concentración, se presentaría el flujo de Poiseuille. La contribución por flujo Poiseuille se puede originar por el cambio en el volumen debido a la reacción si la presión del sistema permite que se presente la difusión molecular, mientras que cuando la presión es baja y se está en el régimen de difusión de Knudsen, se puede despreciar el flujo de

Poiseuille. Wheeler analizó exclusivamente un poro de forma cilíndrica en el cual solo hay flujo de Poiseuille debido al cambio en el número de moles, sin considerar la caída de presión en todo el lecho. Plantea además que un incremento en el número de moles puede originar un aumento significativo en la presión total del sistema, debido a lo cual D_{ef} , C_A , C y $(dn/dt)_p$ (flujo Poiseuille) son función de la posición a través del poro. Wheeler plantea el modelo riguroso pero no su solución.

Weekman y Gorrng (1965) establecen un trabajo general en el que se analizan sistemas con cinética de orden general y geometría rectangular, cilíndrica o esférica, estableciendo las soluciones numéricas de los modelos para diversas situaciones. Este trabajo sentó las bases para un gran número de estudios. Así Weekman (1966) analiza la reacción con cambio de volumen para el caso no isotérmico. D. Hesse (1977) analiza un caso más complejo correspondiente a un sistema de cinética reversible, con estequiometría general del tipo $\nu_1 A + \nu_2 B \rightleftharpoons \nu_3 C$. Jayaraman (1982) considera la reacción analizada por Weekman $A \rightleftharpoons mB$ ocurriendo en un sistema de estructura bidispersa (macro-microporo), obteniendo el parámetro α_t :

$$\alpha_t = (1 + m) (1 - \epsilon) \frac{D_{ef,mic}}{D_{ef,mac}} \frac{R^*}{R_{mic}}$$

concluyendo que el factor de efectividad con cambio de volumen disminuye con el incremento en el valor de α_t , ϕ ó θ .

Considérese la reacción con cambio de volumen:



para un sistema con las siguientes características:

- (a) Régimen permanente.
- (b) Transferencia unidireccional de masa.
- (c) Cinética de orden n.
- (d) Sistema isotérmico.
- (e) Concentración superficial constante.
- (f) Perfil de concentraciones simétrico.
- (g) Solo hay transporte por difusión.
- (h) Coeficiente de difusión efectiva constante.

De la ecuación de transferencia de masa:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = - \nabla \cdot N_A + R_A$$

la cual para una placa plana, con transferencia unidireccional (dirección x) y bajo condiciones de régimen permanente es:

$$\frac{dN_{Ax}}{dx} = - k C_A^n \quad (7.85)$$

además para un sistema de dos componentes y considerando la estequiometría, la ley de Fick establece que:

$$N_A = - \frac{C D_{ef} \nabla x_A}{1 + x_A^{(m-1)}} \quad (7.86a)$$

para la dirección x:

$$N_{Ax} = - \frac{C D_{ef}}{1 + x_A^{(m-1)}} \frac{dx_A}{dx} \quad (7.86b)$$

Sustituyendo (7.86b) en (7.85), derivando y reorganizando:

$$\frac{d}{dx} \left[\frac{C D_{ef}}{1 + x_A^{(m-1)}} \frac{dx_A}{dx} \right] = k C_A^n$$

$$\frac{C D_{ef}}{1 + x_A^{(m-1)}} \frac{d^2 x_A}{dx^2} + \frac{dx_A}{dx} \left[- \frac{C D_{ef} (m-1)}{(1 + x_A^{(m-1)})^2} \frac{dx_A}{dx} \right]$$

$$= k C_A^n$$

$$\frac{d^2 x_A}{dx^2} - \frac{m-1}{1 + x_A^{(m-1)}} \left(\frac{dx_A}{dx} \right)^2 = \frac{k C_A^n (1 + x_A^{(m-1)})}{C D_{ef}} \quad (7.87)$$

Introduciendo las variables adimensionales:

$$y = \frac{x_A}{x_{A_S}} = \frac{C_A}{C_{A_S}}$$

$$X = \frac{x}{L}$$

$$\frac{x_{A_S}}{L^2} \frac{d^2 y}{dX^2} - \frac{x_{A_S}^{(m-1)}}{1 + y x_{A_S}^{(m-1)}} L^2 \left(\frac{dy}{dX} \right)^2 = \frac{k C_{A_S}^n y^n (1 + y x_{A_S}^{(m-1)})}{C D_{ef}}$$

multiplicando por L^2/x_{A_S} .

$$\frac{d^2 y}{dX^2} - \frac{x_{A_S}^{(m-1)}}{1 + y x_{A_S}^{(m-1)}} \left(\frac{dy}{dX} \right)^2 = \frac{L^2 k C_{A_S}^n y^n (1 + y x_{A_S}^{(m-1)})}{x_{A_S} C D_{ef}}$$

Definiendo a $\theta = x_{A_S}^{(m-1)}$ y como $C_{A_S} = x_{A_S} \epsilon$:

$$\frac{d^2 y}{dX^2} = \frac{\theta}{1 + y\theta} \left(\frac{dy}{dX} \right)^2 = \frac{L^2 k C_{A_S}^{n-1} y^n (1 + y\theta)}{D_{ef}}$$

Por definición

$$\phi_R = L \left(\frac{k C_{A_S}^{n-1}}{D_{ef}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

por lo cual:

$$\frac{d^2 y}{dX^2} = \frac{\theta}{1 + y\theta} \left(\frac{dy}{dX} \right)^2 = \phi_R^2 y^n (1 + y\theta) \quad (7.88)$$

con las siguientes condiciones a la frontera:

$$\text{C.F. 1} \quad X=1 \quad y=1 \quad (7.88a)$$

$$\text{C.F. 2} \quad X=0 \quad \frac{dy}{dX} = 0 \quad (7.88b)$$

Así, el factor de efectividad con cambio de volumen es:

$$\eta_R = \frac{2 \text{ AREA } N_{A_x} |_{X=1}}{\text{AREA } (2L) k C_{A_S}^n} \quad (7.89)$$

Expresando en forma adimensional la ecuación (7.86b)

$$N_{A_x} = \frac{-C_{D_{ef}} x_{A_S}}{(1 + y x_{A_S}^{(m-1)})L} \frac{dy}{dX} \text{ C.V.}$$

$$N_{Ax} = \frac{-C_{Ae} D_{ef}}{(1 + \gamma\theta) L} \left. \frac{dy}{dX} \right|_{C.V.} \quad (7.90)$$

Evaluando en la superficie, $x=L$ ó $X=1$ y con (7.88a):

$$N_{Ax} \Big|_{X=1} = \frac{-C_{Ae} D_{ef}}{(1 + \theta) L} \left. \frac{dy}{dX} \right|_{C.V. X=1} \quad (7.91)$$

Donde $\left. \frac{dy}{dX} \right|_{C.V. X=1}$ es bajo condiciones con cambio de volumen y se evalúa

a partir de la ecuación (7.88), por lo que:

$$\eta_R = \frac{\left[\frac{C_{Ae} D_{ef}}{(1 + \theta)L} \right] \left. \frac{dy}{dX} \right|_{C.V. X=1}}{L k C_{As}^n}$$

$$\eta_R = \frac{D_{ef} \left. \frac{dy}{dX} \right|_{C.V. X=1}}{L^2 k C_{As}^{n-1} (1 + \theta)} = \frac{\left. \frac{dy}{dX} \right|_{C.V. X=1}}{\Phi_R (1 + \theta)} \quad (7.92)$$

Con condiciones sin cambio de volumen:

$$\eta_R = \frac{D_{ef} C_{As}}{(L k C_{As}^n) L} \left. \frac{dy}{dX} \right|_{X=1} = \frac{D_{ef}}{L^2 k C_{As}^{n-1}} \left. \frac{dy}{dX} \right|_{X=1}$$

$$= \frac{\left. \frac{dy}{dX} \right|_{X=1}}{\Phi_R} \quad (7.93)$$

Weekman y Gorrington (1965) definen a Θ , el módulo de cambio de volumen, el cual como se muestra en estas ecuaciones es el único parámetro adicional al módulo de Thiele que afecta al factor de efectividad. Para condiciones sin cambio de volumen $\Theta = 0$ la ecuación (7.92) se reduce a la (7.93).

El módulo de cambio de volumen, $\Theta = x_{A_s} (m-1)$, está compuesto por el factor de expansión $(m-1)$, que representa la diferencia de moles entre reactivos y productos, multiplicado por el factor de amortiguamiento x_{A_s} ; tal definición se debe a que a menor fracción mol de A en la superficie, menor es el efecto del cambio de volumen, debido a que Θ tendería a cero. De la ecuación (7.92) puede observarse que entre mayor sea Θ , menor será el factor de efectividad, por lo cual un incremento en el número de moles disminuye al factor de efectividad, aunque esto también se obtendría cuando la fracción mol del reactivo en la superficie externa fuera grande.

La relación entre el factor de efectividad bajo condiciones con cambio de volumen, con respecto a cinética sin cambio de volumen en el caso de que el proceso ocurra en una placa plana es:

$$\frac{\eta_R'}{\eta_R} = \frac{\left. \frac{dy}{dX} \right|_{C.V. X=1}}{(1+\Theta) \left. \frac{dy}{dX} \right|_{X=1}} \quad (7.94)$$

Por un tratamiento similar, para la partícula catalítica cilíndrica en la que $\bar{r} = \frac{r}{R}$

$$\frac{d^2 y}{d\bar{r}^2} - \frac{\Theta}{1+y\Theta} \left(\frac{dy}{d\bar{r}} \right)^2 \left(1 - \frac{1}{\bar{r}} \frac{(1+y\Theta)}{\Theta (dy/d\bar{r})} \right) = \phi_C^2 y^n (1+y\Theta) \quad (7.95)$$

Con condiciones a la frontera:

$$\text{C.F. 1} \quad \bar{r} = 1 \quad y=1 \quad (7.95a)$$

$$\text{C.F. 2} \quad \bar{r} = 0 \quad \frac{dy}{d\bar{r}} = 0 \quad (7.95b)$$

Determinando el flux molar N_{Ar} , en función de variables adimensionales y evaluándolo en la superficie ($\bar{r}=1$):

$$N_{Ar} = \frac{C_{As} D_{ef}}{(1+\theta)R} \left. \frac{dy}{d\bar{r}} \right|_{\text{C.V. } \bar{r}=1} \quad (7.96)$$

$\left. \frac{dy}{d\bar{r}} \right|_{\text{C.V. } \bar{r}=1}$ se determina de (7.95).

El factor de efectividad con cambio de volumen para coordenadas cilíndricas es:

$$\eta'_C = \frac{2 \pi R L \frac{C_{As} D_{ef}}{(1+\theta)R} \left. \frac{dy}{d\bar{r}} \right|_{\text{C.V. } \bar{r}=1}}{\pi R^2 L k C_{As}^n} \quad (7.97)$$

introduciendo la expresión del módulo de Thiele en coordenadas cilíndricas:

$$\eta'_C = \frac{2 \left. \frac{dy}{d\bar{r}} \right|_{\text{C.V. } \bar{r}=1}}{\phi_C^2 (1+\theta)} \quad (7.98)$$

para condiciones sin cambio de volumen el factor de efectividad viene dado por la ecuación (7.5), la cual en forma adimensional esta expresada por:

$$\eta_C = \frac{2 \left. \frac{dy}{d\bar{r}} \right|_{\bar{r}=1}}{\phi_C^2} \quad (7.99)$$

por lo que la relación η_C^i / η_C es:

$$\frac{\eta_C^i}{\eta_C} = \frac{\left. \frac{dy}{d\bar{r}} \right|_{C.V. \bar{r}=1}}{(1+\theta) \left. \frac{dy}{d\bar{r}} \right|_{\bar{r}=1}} \quad (7.100)$$

Finalmente para una partícula catalítica esférica, por un desarrollo análogo al efectuado para la placa plana, la ecuación de transferencia de masa toma la forma:

$$\frac{d^2 y}{d\bar{r}^2} - \frac{\theta}{1 + \theta y} \left(\frac{dy}{d\bar{r}} \right)^2 \left(1 - \frac{2(1+\theta)y}{\bar{r} \theta (dy/d\bar{r})} \right) = \phi_E^2 y^n (1 + \theta y) \quad (7.101)$$

con las siguientes condiciones a la frontera:

$$\text{C.F. 1} \quad \bar{r} = 1 \quad y = 1 \quad (7.101a)$$

$$\text{C.F. 2} \quad \bar{r} = 0 \quad \left. \frac{dy}{d\bar{r}} \right|_{\bar{r}=0} = 0 \quad (7.101b)$$

y como el flux molar evaluado en la superficie es

$$N_A \Big|_{\bar{r}=1} = \frac{C_{A_s} D_{ef}}{(1 + \theta) R} \left. \frac{dy}{d\bar{r}} \right|_{C.V. \bar{r}=1} \quad (7.102)$$

el factor de efectividad bajo condiciones con cambio de volumen de las especies que reaccionan en el catalizador de forma esférica es:

$$\eta'_E = \frac{4 \pi R^2 \frac{C_{As} D_{ef}}{(1+\theta)R} \left. \frac{dy}{d\bar{r}} \right|_{\bar{r}=1}}{4/3 \pi R^2 k C_{As}^n} \quad (7.103)$$

en la que $\left. \frac{dy}{d\bar{r}} \right|_{\bar{r}=1}$ se evalúa de la ecuación (7.101). Al introducir la expresión del módulo de Thiele en coordenadas esféricas, en la ecuación (7.103), se tiene:

$$\eta'_E = \frac{3 \left. \frac{dy}{d\bar{r}} \right|_{\bar{r}=1} C.V.}{\phi_E^2 (1+\theta)} \quad (7.104a)$$

y para condiciones sin cambio de volumen, la ecuación (7.6) en forma adimensional es ahora:

$$\eta'_E = \frac{3 \left. \frac{dy}{d\bar{r}} \right|_{\bar{r}=1}}{\phi_E^2} \quad (7.104b)$$

así la relación η'_E/η_E es:

$$\frac{\eta'_E}{\eta_E} = \frac{\left. \frac{dy}{d\bar{r}} \right|_{\bar{r}=1} C.V.}{(1+\theta) \left. \frac{dy}{d\bar{r}} \right|_{\bar{r}=1}} \quad (7.105)$$

Al analizar las ecuaciones (7.88), (7.95) y (7.101) se tiene que las expresiones para la geometría cilíndrica y esférica solo difieren del caso de placa plana en que contienen un término adicional $\frac{(1+\nu\theta)}{\bar{r}} \theta \frac{dy}{d\bar{r}}$

y $2(1+y\theta)\sqrt{r}$ ($dy/d\bar{r}$) respectivamente :

Weekman y Gorring (1964), plantean que para ϕ_c o ϕ_E grandes :

$$\frac{1 + y\theta}{\bar{r}\theta(dy/d\bar{r})} \ll 1 \quad \text{cuando } \phi_c \text{ es grande} \quad (7.106)$$

$$\frac{2(1+y\theta)}{\bar{r}\theta(dy/d\bar{r})} \ll 1 \quad \text{cuando } \phi_E \text{ es grande} \quad (7.107)$$

debido a esto las ecuaciones para el perfil de concentraciones de las diferentes geometrías son muy parecidos para módulos de Thiele grandes, por lo que los factores de efectividad para cilindro y esfera pueden ser aproximados por la expresión de placa plana, al igual que en el caso sin cambio de volumen; esta es la aproximación asintótica.

Aproximación asintótica para reacción de primer orden.

Para la reacción de orden n , en la placa plana al hacer el cambio de variable $p = dy/dX$, en la ecuación (7.88):

$$\frac{d^2y}{dX^2} = \frac{d}{dX} \left(\frac{dy}{dX} \right) = \frac{dy}{dX} \left(\frac{d}{dy} \right) \left(\frac{dy}{dX} \right) = \frac{1}{2} \frac{d}{dy} p^2 \quad (7.108)$$

$$\frac{dp^2}{dy} = \left[\frac{2\theta}{1+y} \right] p^2 = 2\theta_R^n y^n (1+y) \quad (7.109)$$

cuya solución para el caso de primer orden es:

$$p = \frac{dy}{dX} = \phi \sqrt{1 + \theta} \left[\frac{y}{\theta} - \frac{1}{\theta^2} \ln(1 + \theta y) - \frac{y_0}{\theta} + \frac{1}{\theta^2} \ln(1 + \theta y_0) \right]^{0.5} \quad (7.110)$$

para la placa plana con reacción sin cambio de volumen:

$$\frac{dC_A}{dx} = C_{A_B} \lambda \tanh(\lambda x) \quad (7.111)$$

que en forma adimensional es

$$\frac{C_{A_B}}{L} \frac{dy}{dX} = C_{A_B} \lambda \tanh(\lambda xL) \quad (7.112)$$

evaluando en $X=L$ y como $\phi_R = \lambda L$

$$\left. \frac{dy}{dX} \right|_{X=L} = \phi_R \tanh(\phi_R) \quad (7.113)$$

además Weekman y Gorring encuentran que para $\phi_R > 5$

$$\left. \frac{dy}{dX} \right|_{X=L} = \phi_R \quad (7.114)$$

dicha relación establece que la concentración de reactivos en el centro del gránulo, y_0 , se reduce de tal forma que no tiene un efecto significativamente grande sobre el gradiente de concentración en la superficie. Al considerar que el mismo razonamiento es válido para la reacción con cambio de volumen encuentran que:

$$\left. \frac{dy}{dX} \right|_{X=L} = \phi_R \sqrt{2(1 + \theta)} \left[\frac{1}{\theta} - \frac{1}{\theta^2} \ln(1 + \theta) \right]^{0.5} \quad (7.115)$$

sustituyendo las ecuaciones (7.114) y (7.115) en (7.94):

$$\frac{\eta'}{\eta} = \sqrt{Z} \left[1/\theta - 1/\theta^2 \ln(1 + \theta) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7.116)$$

En esta ecuación el hecho más sobresaliente es que bajo condiciones de cambio de volumen, para ϕ_R grandes, el factor de efectividad solo es función de Θ y no como en el caso de ϕ_R bajos donde además de ser función de Θ , lo es también de ϕ_R . Además al ser ésta una solución asintótica puede utilizarse para las geometrías cilíndrica ó esférica si se efectúa una reacción de primer orden.

Al dar diferentes valores del módulo de cambio de volumen se obtuvo la (fig. 7.8), mediante la cual se puede tener una aproximación de η'/η para cualquier tipo de geometría siempre que $\phi > 5$.

La determinación de η'/η para valores bajos de ϕ_R debe realizarse mediante la resolución numérica de la ecuación (7.88), para el caso de placa plana, debiéndose tener en cuenta que es un problema de valores a la frontera, con las siguientes condiciones:

$$\text{C.F. 1} \quad X=1 \quad y=1$$

$$\text{C.F. 2} \quad X=0 \quad \frac{dy}{dX} = 0$$

por lo que es necesario el uso de un método de shooting, es decir empezar por ejemplo suponiendo un valor a $X=0$ y verificar si el valor encontrado a $X=1$ coincide con el valor real en ese punto. Es importante recordar que la solución asintótica es solo válida para módulos de Thiele altos, por lo que para las geometrías cilíndrica o esférica tendría que aplicarse el shooting a las ecuaciones (7.95) y (7.101) respectivamente.

Al realizar la solución numérica estos autores encontraron que para $\phi = 10$ la diferencia con respecto a la solución asintótica es aproximadamente del 2.5%, por lo que bajo tales condiciones se incrementa la utilidad de la fig. 7.8 .

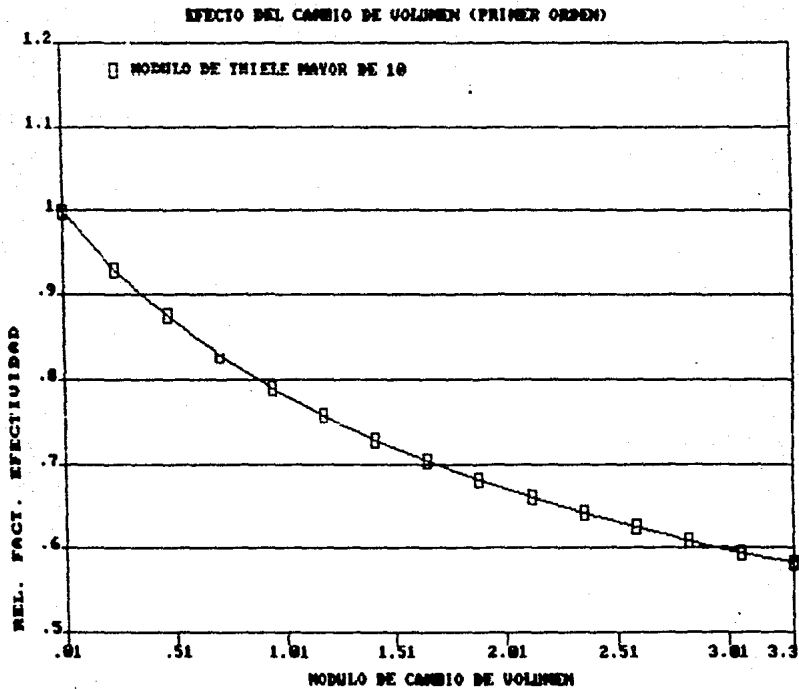


Fig 7.8 Efecto del cambio de volumen (primer orden).

7.6 FACTOR DE EFECTIVIDAD PARA CINÉTICA DE LANGMUIR-HINSELWOOD.

En el capítulo cuatro se ha hablado de los procesos de adsorción-desorción; se ha dicho que es uno de los pasos que intervienen en el proceso global de transferencia de masa en un medio poroso de tal forma que si cualquiera de estos es lento, se está limitando la velocidad global.

Si el paso controlante es el proceso de adsorción-desorción, la velocidad estará dada por :

$$r_A = k_1 \Theta_A \quad (7.117)$$

en donde Θ_A es la cobertura de A en la superficie catalítica. Se había derivado así mismo la expresión para Θ_A en el caso en que la especie A fuera la única en adsorberse :

$$\Theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (4.24)$$

de donde se obtiene la velocidad de reacción de la especie A como :

$$r_A = \frac{k_1 K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (7.118)$$

En esta sección se desarrollará el análisis para el factor de efectividad cuando la velocidad del proceso está dada por una expresión similar a la ecuación (7.118).

El procedimiento es básicamente el mismo que para expresiones cinéticas de ley de potencia en las que se deben resolver simultáneamente las ecuaciones de difusión y reacción para el reactivo dentro de la tableta catalítica.

Chou y Hougen (1962) resolvieron las ecuaciones para el factor de efectividad de la reacción :



cuya ecuación de velocidad es de la forma :

$$r_A = \frac{k K_a P_a}{1 + K_a P_a + K_q P_q} \quad (7.119)$$

Sus resultados son presentados como gráficas de η vs. M (un parámetro adimensional) para distintos valores de las fracciones mol de reactivos en la superficie de la tableta y para distintos valores de $K_a P_a$. Todas sus soluciones están dadas para $K_q = 0$ (ecuación 7.118), es decir, bajo condiciones en las cuales no existe adsorción del producto y se supone una presión total constante a través de la tableta. Si el régimen de difusión es de Knudsen o de transición la presión total puede variar significativamente. En su análisis Chou y Hougen usaron tres parámetros para especificar η .

Akehata, Namkong, Kubota y Shindo (1961) sugieren una expansión de la expresión (7.119) en una serie de Taylor alrededor de la concentración externa usando solo los dos primeros términos.

Si se considera la reacción :



se encuentra que la expresión de velocidad puede escribirse como :

$$r = \frac{k P_a}{1 + K_a P_a + \sum_1 K_i P_i} \quad (7.120)$$

donde k es el producto de $k_1 K_a$.

Esta ecuación es para casos en los cuales A se descompone o isomeriza

mediante un proceso de primer orden o reacción de A con B pero en el cual la concentración de B solo aparece en el denominador. Para la reacción entre A y B, esta expresión es válida si la adsorción de A es el paso controlante de la reacción. El subíndice i en la ecuación (7.120) denota cualquier producto o reactivo que interviene en la reacción distinto de A.

En el siguiente análisis se considerará una placa plana de espesor L, expuesta a una corriente gaseosa por una de sus caras y aislada en las restantes, suponiendo coeficientes de difusión constantes y un sistema isotérmico en el que los gases se ajustan al modelo del gas ideal.

El balance de masa del componente A sobre un espesor diferencial del catalizador es :

$$D_{Am} \frac{d^2 C_A}{d x^2} = D_{Am} \left(\frac{1}{RT} \right) \frac{d^2 P_A}{d x^2} = r_A \quad (7.121)$$

Tomando el coeficiente estequiométrico ν_i , de cualquier otro reactivo distinto de A como negativo, el balance para cualquier especie da :

$$\frac{D_i}{RT} \frac{d^2 P_i}{d x^2} = -\nu_i r_A \quad (7.122)$$

para resolver las ecuaciones (7.121) y (7.122) se tienen las siguientes condiciones a la frontera :

$$A \quad x = 0 \quad P_A = P_s ; P_i = P_{is} \quad (7.123a)$$

$$A \quad x = L \quad \frac{dP_A}{dx} = \frac{dP_i}{dx} = 0 \quad (7.123b)$$

igualando 7.121 y 7.122

$$- \frac{D_i}{v_i R T} \frac{d^2 P_i}{dx^2} = \frac{D_a}{R T} \frac{d^2 P_a}{dx^2} \quad (7.124)$$

rearrreglando :

$$- \frac{D_i}{v_i D_a} \frac{d}{dx} \frac{dP_i}{dx} = - \frac{d}{dx} \frac{dP_a}{dx}$$

integrando de ambos lados :

$$- \frac{D_i}{v_i D_a} \frac{dP_i}{dx} = - \frac{dP_a}{dx}$$

rearrreglando :

$$dP_i = - \frac{D_a v_i}{D_i} dP_a$$

integrando desde las condiciones en la superficie a cualquier punto :

$$P_i = P_{is} - \frac{D_a v_i}{D_i} dP_a \quad (7.125)$$

de donde

$$\begin{aligned} \sum K_i P_i &= \sum K_i \left(P_{is} - \frac{D_a v_i}{D_i} (P_a - P_{as}) \right) \\ &= - \sum K_i \frac{D_a}{D_i} v_i P_a + \sum K_i \frac{D_a}{D_i} v_i P_{as} + \sum K_i P_{is} \end{aligned} \quad (7.126)$$

sustituyendo este resultado en (7.120) :

$$r = kP_a / (1 + P_a(K_a - D_a \sum \frac{K_i v_i}{D_i}) + \{K_i [P_{is} + P_{as} v_i D_a / D_i]\}) \quad (7.127)$$

tomando

$$w \equiv 1 + \sum K_i [P_{is} + P_{as} v_i D_a / D_i] \quad (7.128)$$

$$k' \equiv k/w \quad (7.129)$$

$$K \equiv (K_a - D_a \sum [\frac{K_i v_i}{D_i}])/w \quad (7.130)$$

de donde (7.127) se transforma en :

$$r = \frac{wk'Pa}{w(1 + KPa)} = \frac{k'Pa}{1 + KPa} \quad (7.131)$$

sustituyendo este valor en la ecuación (7.121)

$$\frac{D_a}{RT} \frac{d^2Pa}{dx^2} = \frac{k'Pa}{1 + KPa} \quad (7.132)$$

ó en forma adimensional e introduciendo K;

$$\frac{d^2KPa}{dX^2} = L^2 \frac{k'R T}{D_a} \frac{KPa}{1 + KPa} = \phi_M^2 \frac{KPa}{1 + KPa} \quad (7.133)$$

donde $X = x/L$, y

$$\phi_M = L(k'RT/D_a)^{\frac{1}{2}}$$

La ecuación (7.133) fué resuelta por Roberts y Satterfield como:

$$d(KPa)/dX = -\sqrt{2} \phi_M [K(Pa - Pa_0) - \ln \left| \frac{1 + KPa_s}{1 + KPa_0} \right|]^{\frac{1}{2}} \quad (7.134)$$

donde Pa_0 es la presión parcial de A en la cara sellada (en $x = 0$).

Por otra parte el factor de efectividad toma la forma :

$$\eta = \frac{\sqrt{2}}{\phi_M} \left(\frac{1 + KPa_s}{KPa_s} \right) [K(Pa_s - Pa_0) - \ln \left| \frac{1 + KPa_s}{1 + KPa_0} \right|]^{\frac{1}{2}} \quad (7.135)$$

Esta ecuación tiene una incógnita extra Pa_0 . Sin embargo, este valor puede obtenerse con el uso de las condiciones a la frontera y la ecuación (7.134) integrando numéricamente. Cuando el factor de efectividad es bajo, la presión parcial del reactivo en la cara sellada se aproxima a cero y la ecuación (7.135) se transforma en :

$$\eta \Big|_{K=0} = \frac{\sqrt{2}}{\phi_M} \left(\frac{1 + KPa_s}{KPa_s} \right) [KPa_s - \ln(1 + KPa_s)]^{\frac{1}{2}} \quad (7.136)$$

la cual puede utilizarse como una aproximación a (7.135)

Los resultados de Roberts y Satterfield se presentan en gráficas como la de la figura (7.9). La línea separa los valores en los cuales es válida la aproximación (7.136) (de la línea discontinua hacia abajo).

El valor de $K = 0$ indica que no existe adsorción y representa el caso de reacción de primer orden.

Las ventajas que ofrece este desarrollo es que se ha generalizado el factor de efectividad para cuando se adsorben varias especies . De esta forma solo se necesita transformar los datos K_1 , K_A y k en términos de k' y K (ecuaciones (7.131 y 7.133) para poder calcular el factor de efectividad.

Como puede verse en la figura (7.9) si la reacción se considera de un orden simple (ley de potencia), el factor de efectividad puede ser calculado erróneamente, de tal forma que siempre sería adecuado hacer alguna prueba para saber si existe adsorción significativa.

Hutchings y Carberry (1966) estudiaron sistemas con cinética de Langmuir-Hinshelwood Hougen-Watson para el caso isotérmico y no isotérmico. Indican que la cinética de primer orden prevalece para la reacción $C \rightarrow P$ cuando la cobertura de la superficie por el reactivo y el producto es pequeña, esto es :

$$\theta = \frac{K_1 C}{1 + K_1 C + K_p P} = K_1 C \text{ cuando } 1 \gg K_1 C + K_p P$$

y como

$$r = k \theta$$

entonces

$$r = k K_1 C$$

De esta forma cuando esto sucede puede predecirse η a partir de los casos en los cuales la cobertura no es significativa.

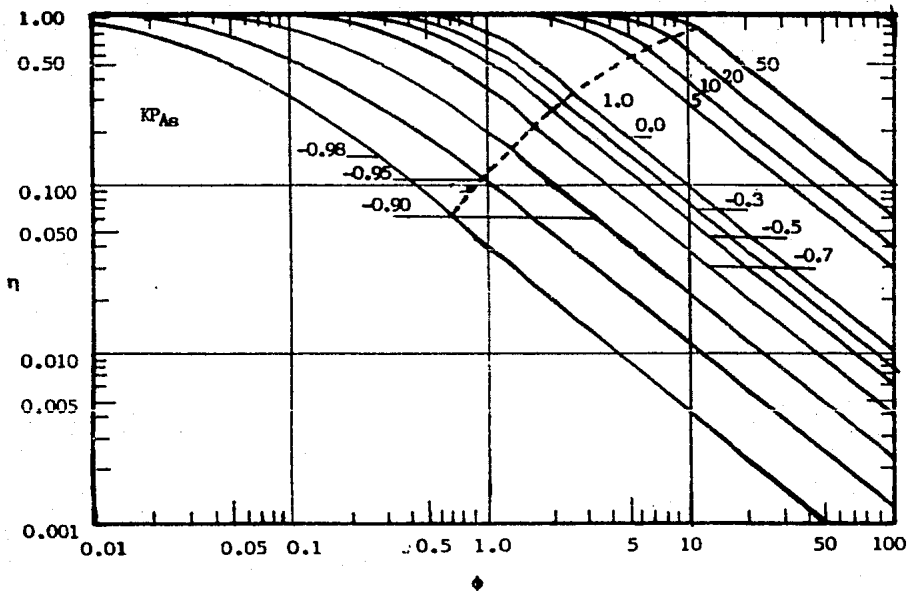


Fig. 7.9 η vs ϕ a varios valores de KP_{As} .

En su trabajo reportan las gráficas para el caso no isotérmico para coberturas moderadas y altas. Así mismo obtienen las gráficas de η vs ϕ para una esfera en el que se incluyen los efectos de la transferencia externa de calor y de masa. Para este último caso los resultados se presentan como en la figura (7.10), en donde :

$$Nu_m = \frac{k_c L}{D} \quad \text{y} \quad Nu_h = \frac{k_c L}{k_{ef}}$$

En este trabajo concluyen que se debe tener mucho cuidado cuando se toman en consideración todos estos efectos presentes en los procesos de transporte de calor y masa en el catalizador.

Roberts y Satterfield (1966) tratando de explicar valores mayores de la unidad para el factor de efectividad isotérmico proponen una extensión de su desarrollo original, que la velocidad de la reacción puede incluir el término del reactivo B debido a que compete con el reactivo A por los sitios activos y transforma la expresión a la forma;

$$r = \frac{k K_a P_a K_b P_b}{(1 + K_a P_a + K_b P_b + K_i P_i)^2}$$

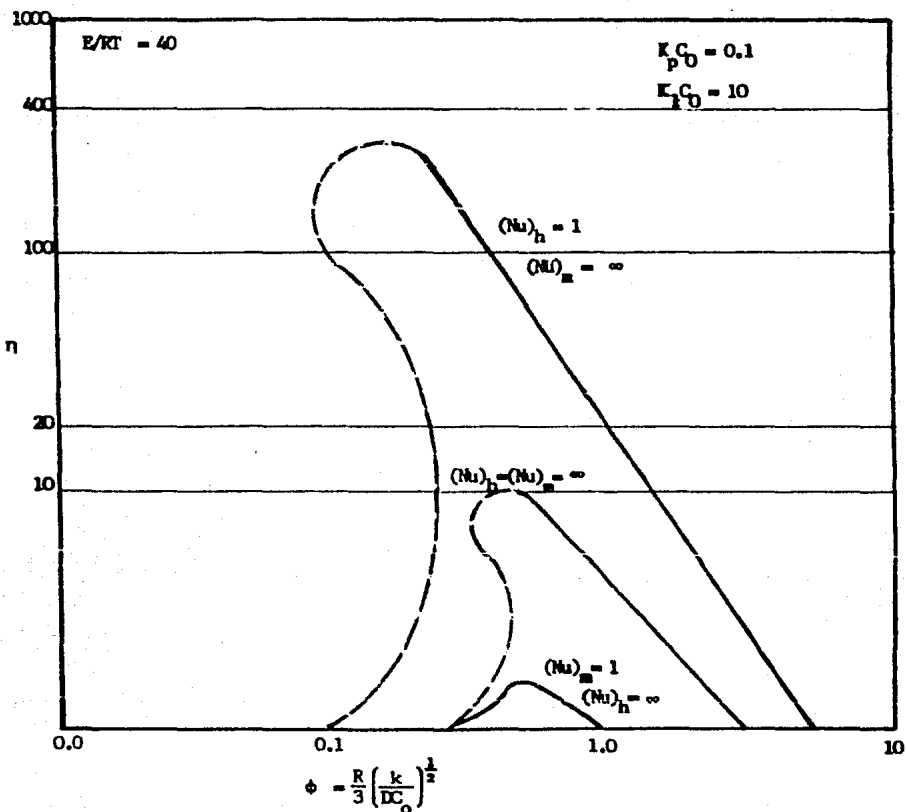


Fig. 7.10 Influencia del transporte externo en el factor de efectividad para cinética Langmuir-Hinshelwood, Hougen-Watson.

7.7 FACTOR DE EFECTIVIDAD GENERALIZADO

Debido a las limitaciones que tiene el factor de efectividad usado hasta este momento, surge la necesidad de tratar de desarrollar un modelo en el cual se aplique un factor de efectividad generalizado que no sufra tantas restricciones como el que se basa en el módulo de Thiele o el factor normalizado de Aris.

Considérese régimen permanente y difusión unidimensional. Para este caso la ecuación de transferencia de masa queda como :

$$\frac{d}{dx} D(C) \frac{dC}{dx} = r(C) \quad (7.137)$$

con las condiciones a la frontera :

$$\text{C.F. 1} \quad \text{a} \quad x = L \quad C = C_s \quad (7.137a)$$

$$\text{C.F. 2} \quad \text{a} \quad x = 0 \quad C = 0 = \frac{dC(L)}{dx} \quad (7.137b)$$

En la ecuación (7.137) se está tomando en cuenta que tanto el coeficiente de difusión como la velocidad de la reacción son funciones de la concentración.

Haciendo el cambio de variable $P = dC/dx$, de tal forma que :

$$\frac{d}{dx} = \frac{dC}{dx} \frac{d}{dC} = P \frac{d}{dC}$$

así la ecuación (7.137) se transforma en :

$$P \frac{d}{dC} (D(C)P) = r(C) \quad (7.138)$$

haciendo algunos arreglos algebraicos se tiene

$$\frac{1}{2} \frac{1}{D(C)} \frac{d}{dC} (D(C)P)^2 = r(C) \quad (7.139)$$

la cual puede transformarse a :

$$d(D(C)P)^2 = 2 D(\alpha) r(\alpha) d\alpha$$

en donde α toma el lugar de C del lado derecho de la ecuación. Esta puede integrarse desde $x = 0$ ($C = 0$) hasta cualquier x ($C = C|_x$)

$$(D(C)P)^2 = 2 \int_0^C D(\alpha) r(\alpha) d\alpha \quad (7.140)$$

6

$$P = \frac{dC}{dx} = \frac{\sqrt{2}}{D(C)} \left[\int_0^C D(\alpha) r(\alpha) d\alpha \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7.141)$$

si se integra nuevamente de $x = 0$ hasta cualquier x :

$$x = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_0^{C_s} D(\beta) \left[\int_0^\beta D(\alpha) r(\alpha) d\alpha \right]^{-\frac{1}{2}} d\beta \quad (7.142)$$

en la cual C ha sido sustituido por β en la integral externa. Si se toma $x = L$ y $C = C_s$ se obtiene

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_0^{C_s} D(\beta) \left[\int_0^\beta D(\alpha) r(\alpha) d\alpha \right]^{-\frac{1}{2}} d\beta \quad (7.143)$$

Si se usa la definición del factor de efectividad

$$\eta = \frac{A}{A L} \frac{D(C_s) dC/dx |_{x=L}}{r(C_s)}$$

se obtiene

$$\eta = \frac{D(C_s)}{L r(C_s)} \frac{dC}{dx} \Big|_{x=L} = \frac{D(C_s)}{L r(C_s)} \left\{ \frac{\sqrt{2}}{D(C_s)} \int_0^{C_s} D(\alpha) r(\alpha) d\alpha \right\}^{\frac{1}{2}}$$

de donde

$$\eta = \frac{\sqrt{2}}{L r(C_s)} \left[\int_0^{C_s} D(\alpha) r(\alpha) d\alpha \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7.144)$$

Es importante aclarar que la condición a la frontera 2 (7.137b)

solo será válida si la reacción es muy rápida y/o la difusión es muy lenta, ya que la penetración del reactivo dentro de la tableta no será muy profunda.

Con el fin de interpretar mejor la ecuación (7.144), considérese el caso especial de una reacción de primer orden, irreversible y con el coeficiente de difusión constante.

$$r(C) = k_1 C$$

de donde la ecuación (7.144) da :

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\sqrt{2}}{L k_1 C_s} \left[\int_0^{C_s} D(\alpha) k_1 \alpha d\alpha \right]^{\frac{1}{2}} \\ \eta &= \frac{1}{L C_s} \left(\frac{2D(\alpha)}{k_1} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\int_0^{C_s} \alpha d\alpha \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= \frac{1}{L C_s} \left(\frac{2D(\alpha)}{k_1} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{\alpha^2}{2} \Big|_0^{C_s} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= \frac{1}{L C_s} \left(\frac{2D(\alpha)}{k_1} \right)^{\frac{1}{2}} [C_s^2 / 2]^{\frac{1}{2}} \\ &= \frac{1}{L} \left(\frac{D}{k_1} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{L} \left(\frac{k_i}{D} \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

6

$$\eta = \frac{1}{\phi} \tag{7.145}$$

la cual es la solución asintótica mencionada anteriormente para grandes valores de ϕ , lo cual sucede cuando k_1 y L son muy grandes y/o D es muy pequeña lo cual está de acuerdo con la suposición establecida con anterioridad. Por lo tanto si se toma la ecuación (7.145) como una solución general asintótica (intrínsecamente aproximada) se puede definir un módulo generalizado como ;

$$M = \frac{Lr(C_s)}{\sqrt{2}} \left[\int_0^{C_s} D(\alpha) r(\alpha) d\alpha \right]^{-\frac{1}{2}} \tag{7.146}$$

Esta aproximación obliga a que todas las curvas para grandes valores de M coincidan para todos los tipos de reacciones. Sin embargo para valores pequeños de M , ésto no será necesariamente cierto.

Si se usa el valor de L definido en (7.143) y se considera el caso más general en el que a $x = 0$, $C_A = C_{A_0}$:

$$M = \frac{r(C_s)}{2} \frac{\int_{C_0}^{C_s} D(\beta) \left[\int_{C_0}^{\beta} D(\alpha) r(\alpha) d\alpha \right]^{-\frac{1}{2}} d\beta}{\left[\int_{C_0}^{C_s} D(\alpha) r(\alpha) d\alpha \right]^{-\frac{1}{2}}} \quad (7.147)$$

y

$$\eta = \frac{\sqrt{2}}{r(C_s)} \frac{\left[\int_{C_0}^{C_s} D(\alpha) r(\alpha) d\alpha \right]^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \int_{C_0}^{C_s} D(\beta) \left[\int_{C_0}^{\beta} D(\alpha) r(\alpha) d\alpha \right]^{-\frac{1}{2}} d\beta \right)} \left(\frac{\int_0^{C_s} D(C) r(C) dC}{\int_0^{C_s} D(C) r(C) dC} \right)$$

$$\eta = \frac{2}{r(C_s)} \left(\frac{1}{\int_{C_0}^{C_s} D(\beta) \left[\int_0^{\beta} D(\alpha) r(\alpha) d\alpha \right]^{-\frac{1}{2}} d\beta} \frac{\int_{C_0}^{C_s} D(\alpha) r(\alpha) d\alpha}{\int_0^{C_s} D(C) r(C) dC} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\eta = \frac{1}{M} \left(\frac{\int_{C_0}^{C_s} D(C) r(C) dC}{\int_{C_0}^{C_s} D(C) r(C) dC} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7.148)$$

Las ecuaciones (7.147) y (7.148) pueden usarse para obtener los valores del módulo de Thiele (M) y el factor de efectividad (η) generalizados. Estas expresiones son muy útiles y su solución depende exclusivamente de lo complejo de las expresiones para la velocidad de la

reacción. Sin embargo, si se llegan a observar este tipo de problemas, se puede resolver de una forma numérica.

Este análisis fué obtenido casi simultáneamente por Petersen, (1965) y Bischoff (1965) y es necesario resaltar su importancia aún cuando está sujeta a las siguientes limitaciones :

1. No toma en cuenta efectos de transferencia de masa externa ni cambios en la temperatura.
2. Es un análisis que solo considera estructura porosa monodispersa, es decir, existe solo un coeficiente de difusividad dentro de los poros y no dos valores como los que se esperarían para una distribución bidispersa donde se tendría difusión en macro y microporos.

7.8 FACTOR DE EFECTIVIDAD PARA CASO NO ISOTERMICO

En presencia de grandes efectos de la entalpía de la reacción pueden existir gradientes de temperatura dentro de la partícula. En este caso es necesario resolver las ecuaciones de balance de masa y energía dentro de la partícula, las cuales quedan para una placa plana con difusión y conducción unidimensional y a régimen permanente como:

$$-\frac{dN_A}{dx} + R_A = 0 \quad (7.149)$$

$$-\frac{dq}{dx} + R_A(-\Delta H_r) = 0 \quad (7.150)$$

donde ΔH_r es el cambio de entalpía debido a la reacción. Por otra parte:

$$\frac{dN_A}{dx} = -D_{ef} \frac{dC_A}{dx} \quad (7.151)$$

$$\frac{dq}{dx} = -k_{ef} \frac{dT}{dx} \quad (7.152)$$

donde k_{ef} es la conductividad efectiva del sólido poroso. Las ecuaciones (7.149) y (7.150) pueden combinarse para dar :

$$\frac{dq}{dx} + (-\Delta H_r) \frac{dN_A}{dx} = 0$$

Considerando que no existe un flux neto de masa o de calor en el centro de la partícula, esta expresión puede integrarse y dar :

$$\int_0^q dq + (-\Delta H_r) \int_0^{N_A} dN_A = 0$$

6

$$q + (-\Delta H_r)N_A = 0 \quad (7.153)$$

Sustituyendo las relaciones (7.151), (7.152) en (7.153) e integrando para D_{ef} y k_{ef} constantes se tiene :

$$-k_{ef} \int_{T_s}^T dT - (-\Delta H_r) D_{ef} \int_{C_{As}}^{C_A} dC_A = 0$$

6

$$T = T_s + \frac{(-\Delta H_r) D_{ef}}{k_{ef}} (C_{As} - C_A) \quad (7.154)$$

La cual está estableciendo una relación directa entre la concentración del reactivo y la temperatura. Esta ecuación es conocida como la relación de Prater y aunque aquí ha sido derivada para una tableta plana cabe aclarar que es una relación válida para cualquier geometría. Si se considera que la concentración en el centro de la partícula es ($C_A = 0$), entonces la ecuación (7.154) se transforma en :

$$T - T_s = (-\Delta H_r) \frac{D_{ef}}{k_{ef}} C_{As}$$

si se define β como un parámetro adimensional :

$$\beta = \frac{(-\Delta H_r) D_{ef} C_{As}}{k_{ef} T_s} \quad (7.155)$$

entonces la expresión anterior queda como :

$$\beta = \frac{T_{max} - T_s}{T_s}$$

donde T_{max} es el valor superior de T dentro de la partícula.

Para continuar el análisis, es necesario considerar el efecto que tiene la temperatura sobre la constante de velocidad. Aris (1965) en este punto establece una buena discusión para el establecimiento

de otras aproximaciones a la conducta de la constante de la velocidad de la reacción, distinta de la que se usará aquí :

$$k = k_0 \cdot \text{EXP} \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (7.156)$$

La relación de Prater y la ecuación de Arrhenius proporcionan una solución para el problema completo.

Para una geometría esférica se tiene el balance de masa :

$$D_{\text{ef}} \left(\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} \right) + R_A = 0 \quad (7.157)$$

Para una reacción de orden n y usando las relaciones (7.154) y la (7.155) se tiene

$$\frac{d^2 \bar{C}_A}{d\bar{r}^2} + \frac{2}{\bar{r}} \frac{d\bar{C}_A}{d\bar{r}} - \phi^2 \bar{C}_A^n \text{EXP} \left[\gamma_B \frac{(1 - \bar{C}_A)}{1 + (1 - \bar{C}_A)} \right] = 0 \quad (7.158)$$

en la cual ϕ es el módulo de Thiele y γ es el parámetro adimensional conocido a veces como número de Arrhenius

$$\gamma = E_a/RT_s$$

En (7.158) se tienen definidos los parámetros dimensionales

$\bar{C}_A = C_A/C_{A_B}$ y $\bar{r} = r/R$ con las condiciones a la frontera :

$$\text{C.F.1} \quad \text{a} \quad \bar{r} = 0 \quad \frac{d\bar{C}_A}{d\bar{r}} = 0 \quad (7.158a)$$

$$\text{C.F.2} \quad \text{a} \quad \bar{r} = 1 \quad \bar{C}_A = 1 \quad (7.158b)$$

Weisz y Hicks resolvieron esta ecuación diferencial no lineal mediante un método de shooting y definiendo el factor de efectividad como la relación entre la velocidad global real con respecto a la que ocurre en el interior de la tableta como si el reactivo se encontrara

a la misma concentración y temperatura que en la superficie exterior. Los resultados gráficos que obtuvieron son del tipo de la figura (7.11).

En el trabajo original se encuentran gráficas para valores de $\gamma = 10, 20, 30$ y 40 .

El parámetro β representa la máxima diferencia de temperatura que puede existir entre el cuerpo de la partícula y la superficie. Este valor es positivo para reacciones exotérmicas. Las gráficas de Weisz y Hicks tienen valores de $0.8 \geq \beta \geq -0.8$. La figura anterior para $\gamma = 20$ representa una energía de activación de 24,000 calorías a una temperatura de reacción de 600 K. La curva para $\beta = 0$ representa el caso isotérmico ya analizado con anterioridad. La figura muestra que para reacciones exotérmicas ($\beta > 0$), el factor de efectividad puede sobrepasar la unidad debido a que el aumento en la velocidad debido al incremento en la temperatura (por la dependencia con la temperatura de la constante de la velocidad de reacción) es más significativo que la disminución causada por la caída de la concentración dentro de la partícula (parte difusional).

A grandes valores del módulo de Thiele el factor de efectividad vuelve a comportarse asintóticamente como en el caso isotérmico.

La forma de las curvas muestra que por ejemplo para $\beta = 0.8$ y ϕ de aproximadamente 0.3 se encuentran 3 soluciones de la ecuación fenomenológica. La intermedia ha sido considerada como la región inestable, es decir un régimen tal que con una pequeña perturbación al sistema, éste pasa a cualquiera de los otros dos regímenes permanentes estables.

La misma forma caprichosa de estas curvas las hace muy difíciles de manejar numéricamente para obtener las soluciones adecuadas, de tal

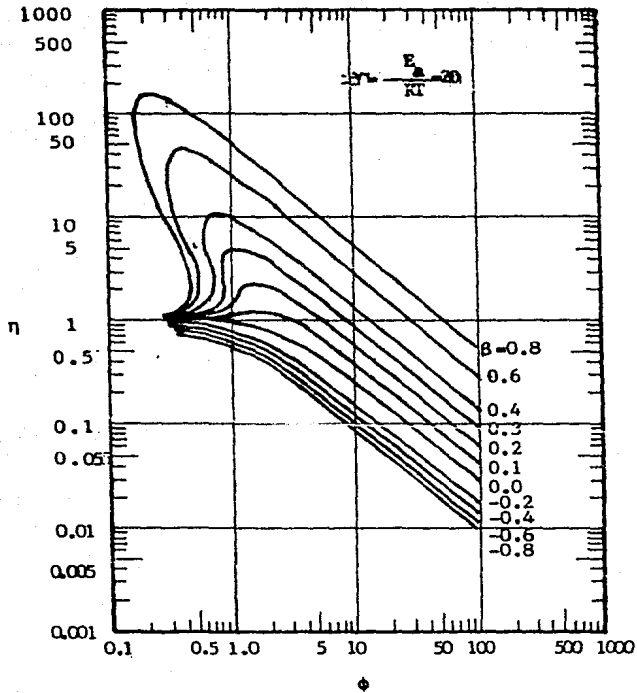


Fig. 7.11 Factor de efectividad para el caso no isotérmico.

forma que los métodos de convergencia se vuelven áltamente inestables.

Otro de los primeros trabajos sobre el apartado fué el que elaboraron Tinckler y Metzner (1961) cuyos resultados y conclusiones se resumen con la definición de un parámetro $\alpha = \beta\gamma$ (δ para Aris), por lo que la gráfica se transforma en la figura (7.12).

Hlavacek et al., (1969) y Schmidt (1975) han citado un número de reacciones catalíticas industrialmente importantes cuyos rangos de operación se encuentran tanto en las regiones de régimen permanente único como en la región múltiple. Estas incluyen la hidrogenación del benceno, la síntesis del amoniaco y la disociación del óxido nitroso.

Mientras que por una parte es útil operar un reactor a una conversión alta dentro de una región de multiplicidad, esto, por otra parte requiere de altas temperaturas las cuales pueden dañar el catalizador o favorecer reacciones laterales indeseables. De esta forma, el problema del control de la reacción puede volverse muy difícil. Por lo tanto, es preferible operar en la región de un solo régimen permanente aún en condiciones de una conversión reducida. Consecuentemente algunos autores (Luss, 1971; Jackson, 1972; Tsotsis et al., 1982) han desarrollado las condiciones bajo las cuales solo ocurre un régimen permanente.

Si el calor de reacción es considerable, pueden ocurrir gradientes sustanciales de temperatura dentro del catalizador (Maymo y Smith 1966). Estudios de conductividad térmica de tabletas de sílica (Sharma y Hughes 1976); Soomro y Hughes, 1979) han mostrado que la conductividad se incrementa en un 15-30% para un incremento de temperatura de 100 C, mientras que cambios similares se han observado para la difusividad de masa (Al-Rqobah et al., 1984). Sin embargo hasta los últimos años

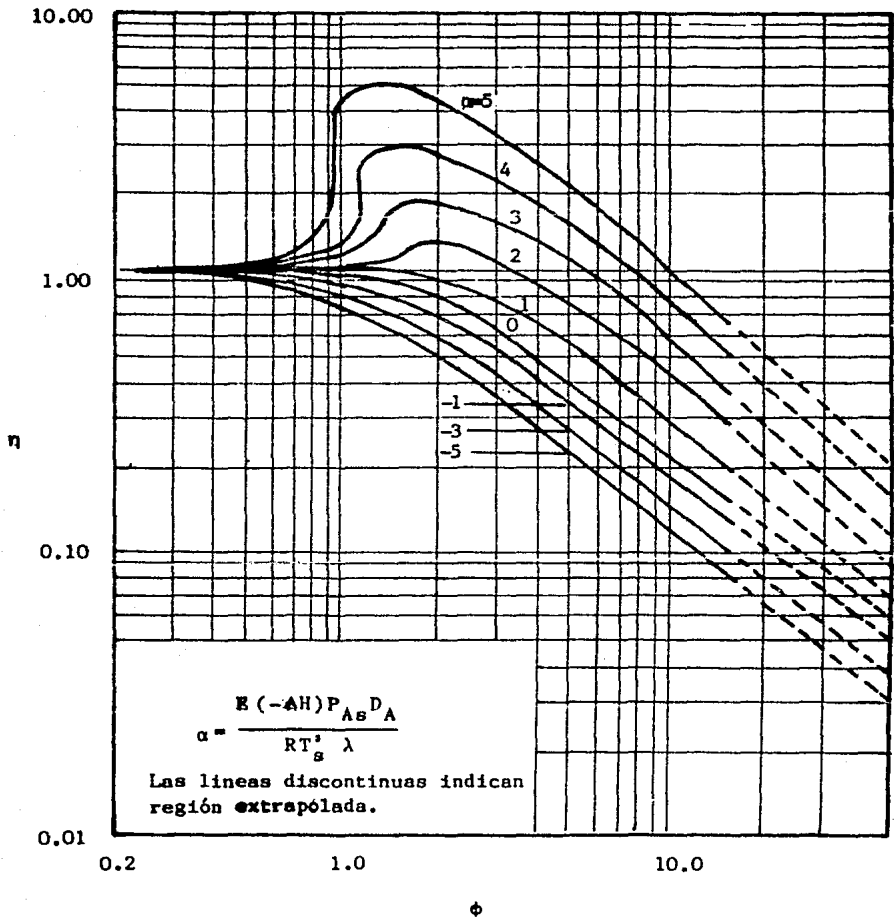


Fig. 7.12 Factor de efectividad para distintos valores de α

es cuando se han tomado en cuenta las variaciones de los coeficientes de transporte con la temperatura, encontrándose que el efecto de la temperatura puede provocar cambios significativos en la región de multiplicidad (Patniak et al., 1984). Más aún, estudios de Tsohis, (1982) y Patniak, (1985) indican que una vez que se toma en cuenta la dependencia de los coeficientes de transporte con la temperatura se encuentra también una región de soluciones múltiples aún en el caso de las reacciones endotérmicas, cuestión que no se había observado anteriormente.

A continuación se presenta la discusión de Datar, Kulkarni y Doraiswamy (1986) respecto al factor de efectividad para catalizadores bidispersos bajo condiciones no isotérmicas.

Debido al método de preparación por compactación de partículas para formar tabletas puede encontrarse que este tipo de catalizadores están caracterizados por una distribución bidispersa por la presencia de micropartículas dentro de las tabletas.

Supóngase que se tiene un sistema como el de la figura (7.13).

Las ecuaciones de transferencia de calor y masa para una reacción de primer orden toman la forma :

Micropartícula

de masa :

$$v_x^i \bar{C}_{A1} = \phi^i \text{EXP} \left[\gamma \left(1 - \frac{1}{T1} \right) \right] \bar{C}_{A1} \quad (7.159)$$

con las condiciones a la frontera :

$$\text{C.F. 1} \quad a \bar{Y} = 1 \quad \bar{C}_{A1} = \bar{C}_A \quad (7.159a)$$

$$\text{C.F. 2} \quad a \bar{X} = 0 \quad d\bar{C}_{A1}/d\bar{X} = 0 \quad (7.159b)$$

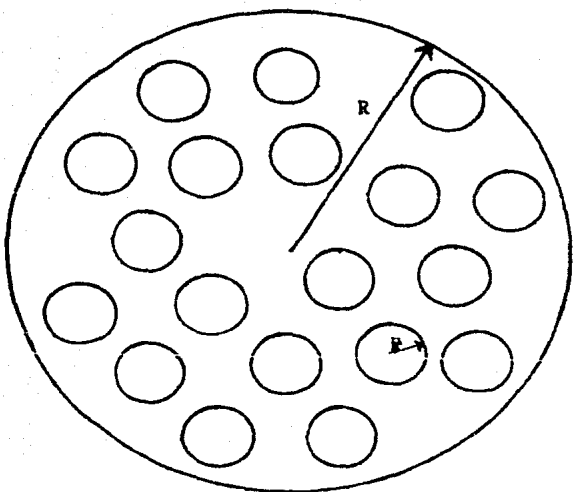


Fig. 7.10 Diagrama de micro y macropartículas en una tableta catalítica esférica.

de energía :

$$\nabla_x^2 \bar{T}_1 = -\phi^2 \bar{C}_{A1} \text{EXP}[\gamma (1 - \frac{1}{T_1})] \quad (7.160)$$

con las condiciones a la frontera :

$$\text{C.F.1} \quad \text{a} \quad \bar{X} = 1 \quad \bar{T}_1 = \bar{T}_A \quad (7.160a)$$

$$\text{C.F.2} \quad \text{a} \quad \bar{X} = 0 \quad \frac{d\bar{T}_1}{d\bar{X}} = 0 \quad (7.160b)$$

donde $\bar{X} = x/r$ = variable adimensional usada para la micropartícula.

Macropartícula

de masa :

$$\nabla_y^2 \bar{C}_A = \alpha \frac{d\bar{C}_{A1}}{d\bar{X}} \Big|_{\bar{X}=1} \quad (7.161)$$

con las condiciones a la frontera :

$$\text{C.F.1} \quad \text{a} \quad \bar{Y} = 1 \quad \bar{C}_A = 1 \quad (7.161a)$$

$$\text{C.F.2} \quad \text{a} \quad \bar{Y} = 0 \quad \frac{d\bar{C}_A}{d\bar{Y}} = 0 \quad (7.161b)$$

de energía :

$$\nabla_y^2 \bar{T}_A = \alpha_T \frac{d\bar{T}_{A1}}{d\bar{Y}} \Big|_{\bar{Y}=1} \quad (7.162)$$

con las condiciones a la frontera :

$$\text{C.F.1} \quad \text{a} \quad \bar{Y} = 1 \quad \bar{T}_A = 1 \quad (7.162a)$$

$$\text{C.F.2} \quad \text{a} \quad \bar{Y} = 0 \quad \frac{d\bar{T}_A}{d\bar{Y}} = 0 \quad (7.162b)$$

donde $\bar{Y} = y/R$ = variable adimensional usada para la macropartícula. Todas las ecuaciones están puestas en forma adimensional con respecto a las condiciones de superficie para la concentración y la temperatura.

Las ecuaciones (7.159)-(7.162) pueden ser combinadas para obtener:

$$\nabla_x^2 \bar{C}_1 = \phi^2 \text{EXP} \left\{ \gamma \left[1 - \frac{\beta \frac{\alpha_T}{\alpha} (\bar{C}_A - 1) + \beta (\bar{C}_A - \bar{C}_{A1})}{1 - \frac{\beta \alpha_T}{\alpha} (\bar{C}_A - 1) + \beta (\bar{C}_A - \bar{C}_{A1})} \right] \right\} \bar{C}_1 \quad (7.163)$$

donde \bar{C}_A se refiere a la concentración en el sistema de macropartícula en forma adimensional con respecto a la de superficie.

Los parámetros involucrados en las ecuaciones anteriores son :

$$\phi = r_1^2 (k/D_1)^{1/2} \quad (7.164a)$$

$$\beta = \frac{(-\Delta H) D_1 C_{As}}{k_1 T_s} \quad (7.164b)$$

$$\alpha = 3(1-\epsilon) \frac{D_1 R^2}{D_A r_1^2} \quad (7.164c)$$

$$\alpha_T = 3(1-\epsilon) \frac{k_1 R^2}{k_p r_1^2} \quad (7.164d)$$

$$\gamma = E_a/RT_s \quad (7.164e)$$

Nótese que los parámetros α y α_T en las ecuaciones anteriores denotan la relación entre el tiempo de difusión para el transporte de masa en la tableta macro con respecto a la partícula microporosa, mientras que α_T se refiere a la relación de tiempos para la conducción de calor. La relación D_1/D_A es usualmente menor de la unidad. La relación k_1/k_p es usualmente mayor que la unidad. La relación α_T/α es por lo tanto mayor que la unidad para sistemas prácticos.

Las ecuaciones (7.161) y (7.163) fueron resueltas por Datar et al., (1986) para distintos valores de $\phi, \beta, \gamma, \alpha$ y α_T . Para su solución se supone que la solución para C_1 tiene la forma :

$$\bar{C}_1 = \bar{C}_A + a_1(1-u) + a_2 u(1-u) \quad ; \quad u = \bar{X}^2 \quad (7.165)$$

la cual cumple con la condición a la frontera 7.159a, de donde :

$$\frac{d\bar{C}_1}{d\bar{x}} = -2a_1\bar{x} + 2a_2\bar{x} - 4a_2\bar{x}^2 = -2(a_1 + a_2)u\bar{x} - 4a_2u^2\bar{x}^2 \quad (7.166)$$

y

$$\frac{d^2\bar{C}_1}{d\bar{x}^2} = -2a_1 + 2a_2 - 12a_2\bar{x} = -2a_1 + 2a_2 - 12a_2u\bar{x} \quad (7.167)$$

y para coordenadas esféricas la ecuación (7.163) se transforma en :

$$R_n(a, u) = 6(a_2 - a_1) - 20a_2u - \phi' \text{EXP} \left\{ \left[1 - \frac{1 - \frac{6a_1}{u}(\bar{C}_1 - 1) + \beta[a_1(u-1) + a_2u(u-1)]}{1 - \frac{6a_1}{u}(\bar{C}_1 - 1) + \beta[a_1(u-1) + a_2u(u-1)]} \right] \right\} \bar{C}_1 \quad (7.168)$$

donde $R_n(a, u)$ es conocido como el residual y \bar{C}_1 está dado por la ecuación (7.165). Para resolver el sistema se debe minimizar el residual R_n y para este fin se hace ortogonal a $(\partial \bar{C}_1 / \partial a_k)$, $k=1, n$ sobre el volumen de la tableta esférica. Para $n=2$ y resolviendo las integrales de los residuales mediante la solución numérica de las cuadraturas se obtiene:

$$\sum_{k=1}^m W_k F_j(u_k) = 0 \quad (7.169)$$

donde $F_j(u_k) = R_n(a, u)u^{j-1}$, $j = 1, n$. De esta forma, si por ejemplo se escogen las raíces del polinomio de Jacobi $P_2^{(1,0)}$ para los cuales se tiene $u_1 = 0.64494897$ y $u_2 = 0.15505103$, entonces se puede transformar la ecuación (7.168) en las ecuaciones para R_1 :

$$R_1(a, u_1) = 0 \quad (7.170)$$

$$R_2(a, u_2) = 0 \quad (7.171)$$

lo que quiere decir que sustituyendo u_1 en el lugar de u para el resi-

dual $R_n(a,u)$ se obtiene $R_1(a,u_1)$. De esta forma se puede plantear la solución de las ecuaciones de la siguiente manera :

1. Dar valores a α_1/α , β , ϕ , γ , α , para distintos valores de \bar{C}_A
2. Mediante un método de resolución de ecuaciones algebraicas (Newton-Raphson por ejemplo) se obtienen los valores de las constantes a_1 , a_2 del sistema dado por las ecuaciones (7.170) y (7.171).
3. Con estos valores se obtiene fácilmente $d\bar{C}_1/d\bar{X}|_{\bar{X}=1}$ para obtener el valor de $d\bar{C}_A/d\bar{Y}|_{\bar{Y}=1}$ para cualquier valor de C_A con (7.161) mediante un método de Shooting (Tal como lo hicieron Weisz y Hicks ,1962).
4. Con este valor, calcular el factor de efectividad mediante la expresión propuesta por Weisz y Hicks :

$$\eta = \frac{9 \frac{d\bar{C}_A}{d\bar{Y}} \Big|_{\bar{Y}=1}}{\alpha \phi^2} \quad (7.172)$$

Los resultados obtenidos por Datar et al. con las raíces del polinomio de Jacobi $P_2^{(1,1)}$ se presentan en gráficas del tipo de la figura (7.14) y como puede verse también encontraron zonas de reacción múltiples. De acuerdo a estas gráficas se obtienen mayores valores del factor de efectividad para sistemas con distribución bidispersa, especialmente a valores pequeños de α . El sistema puede poseer de acuerdo a la solución hasta 5 regímenes permanentes en una cierta región de valores de los parámetros involucrados aún en la ausencia de limitaciones del transporte externo. Aún cuando cabe esperar que las regiones múltiples

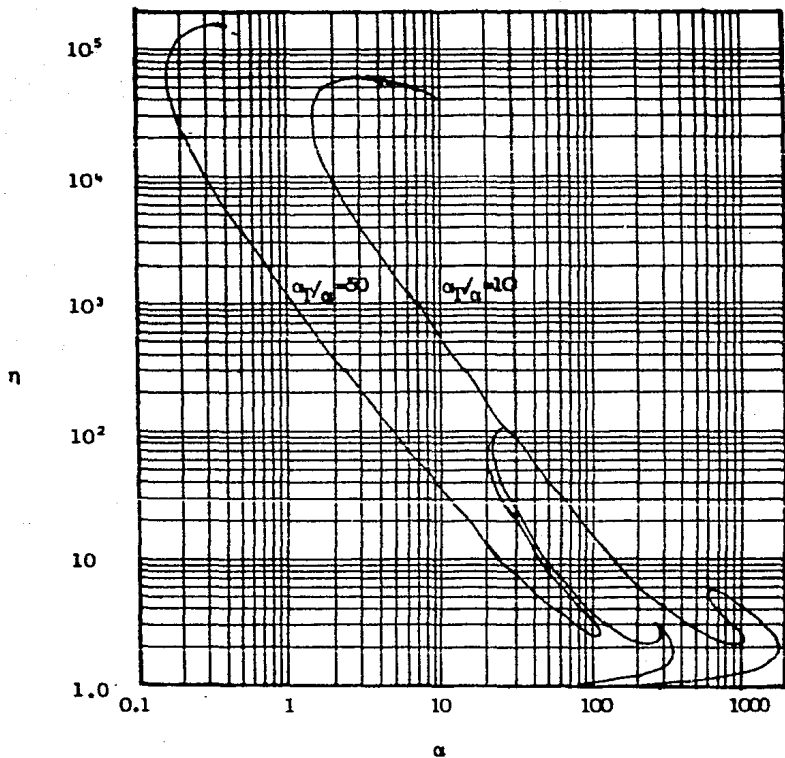


Fig. 7.14 Factor de efectividad para sistemas macro-micropartícula para distintos valores de α_T/α , cuando $\phi=0.01$, $\beta=0.2$ y $\gamma=30.0$.

intermedias sean inestables, tal como se vió para el caso monodisperso, los autores no hacen referencia a la estabilidad de las soluciones obtenidas por la aplicación del método descrito anteriormente para obtener $d\bar{C}_1/d\bar{x}|_{\bar{x}=1}$ y conocido como método de colocación ortogonal. Existen en la literatura bastantes trabajos en los que se incluye la solución por colocación ortogonal de la ecuación diferencial para obtener el factor de efectividad de una tableta porosa.

Cabe mencionar, sin embargo que la principal limitación de los polinomios ortogonales es el cálculo de las constantes a_1, a_2 que para sistemas áltamente no lineales presenta problemas de convergencia.

Para aclarar algunos puntos tocados anteriormente se abundará un poco más en el método de colocación ortogonal.

La aplicación del método de colocación ortogonal a la solución de ecuaciones diferenciales usa los siguientes conceptos :

1. Polinomios ortogonales.
2. Evaluación de integrales definidas por el uso de cuadratura Gaussiana.
3. El método de los residuales.

Polinomios ortogonales.

Dos funciones $f_n(x)$ y $f_m(x)$ seleccionadas de una familia $\{f_k(x)\}$ se consideran ortogonales con respecto a una función de ponderación positiva $W(x)$ sobre el intervalo cerrado $[a, b]$ si :

$$\int_a^b W(x) f_n(x) f_m(x) dx = 0 \quad (n \neq m)$$

$$\int_a^b W(x) [f_n(x)]^2 dx > 0 \quad (n = m)$$

Si las relaciones anteriores son válidas para cualquier valor de n , entonces las funciones $[f_n(x)]$ son una serie de polinomios ortogonales. Ejemplos de este tipo de series son los de Legendre, Laguerre, Chebyshev, Hermite y Jacobi. Estos últimos han sido quizá los más utilizados. Los polinomios ortogonales de Jacobi $P_n^{(\alpha, \beta)}(x)$ empleados aquí están definidos en el intervalo cerrado $[0, 1]$ con respecto a la función de ponderación $W(x) = x^\beta(1-x)^\alpha$, donde $\alpha > -1$ y $\beta > -1$, esto es :

$$\int_0^1 (1-x)^\alpha x^\beta P_n^{(\alpha, \beta)}(x) P_m^{(\alpha, \beta)}(x) dx = 0 \quad (n \neq m)$$

y

$$\int_0^1 (1-x)^\alpha x^\beta [P_n^{(\alpha, \beta)}(x)]^2 dx > 0 \quad (n = m)$$

Para cada selección de α y β de la función de ponderación se tiene una serie correspondiente de polinomios ortogonales denominados por $P_n^{(\alpha, \beta)}(x)$. Las expresiones para estos polinomios pueden obtenerse aplicando la ecuación de Rodrigues :

$$(1-x)^\alpha x^\beta P_n^{(\alpha, \beta)}(x) = \frac{(-1)^n \Gamma(\beta+1)}{\Gamma(\beta+n+1)} \frac{d^n [(1-x)^{\alpha+n} x^{\beta+n+1}]}{dx^n}$$

donde $\Gamma(n)$ es la función gamma, que para números enteros tiene la propiedad : $\Gamma(n+1) = n\Gamma(n) = n!$.

Supóngase que se desea obtener $P_2^{(1,0)}(x)$, aplicando la ecuación de Rodrigues de tiene :

$$P_2^{(1,0)}(x) = 1 - 8x + 10x^2$$

que al igualarlo con cero se obtienen las siguientes raíces :

$$x_0 = 0.64494897$$

$$x_1 = 0.15505103$$

Cuadratura Gaussiana.

La aproximación numérica de la integral puede representarse por la siguiente expresión, la cual es conocida como cuadratura e incluye la función de ponderación $W(x)$:

$$\int_a^b W(x) f(x) dx = \sum_{i=0}^n w_i f(x_i)$$

Para cada selección de funciones de ponderación $W(x)$, se obtiene una serie de ponderaciones (w_i) distintas. Cuando se utilizan los polinomios de Jacobi, la cuadratura, conocida como cuadratura de Gauss-Jacobi queda expresada como :

$$\int_0^1 W(x) f(x) dx = \sum_{i=0}^n w_i f(x_i)$$

Método de los residuos ponderados.

En el método de los residuos ponderados (o funciones residuales ponderadas), la función $f(x)$ se transforma en el residuo $R(a,x)$. El residuo es aquella expresión que se obtiene después de sustituir la función que se ha supuesto en la ecuación diferencial. El parámetro a , aparece en la solución supuesta. Una solución exacta requiere que los parámetros a sean seleccionados de tal forma que el residuo sea cero para cualquier x sobre el intervalo de integración y que además satisfagan las condiciones a la frontera. Con el fin de satisfacer estas condiciones o estar tan cerca como sea posible de lograrlo, se toma la siguiente aproximación. Primero, la solución supuesta se selecciona de tal forma que satisfaga las condiciones a la frontera. Segundo, que los parámetros a se escogen de tal forma que la integral

del residuo ponderado sobre el intervalo de integración sea igual a cero, esto es :

$$\int_0^1 W(x) R(a, x) dx - \sum_{i=0}^n w_i R(a, x_i) = 0$$

y esta condición es satisfecha por seleccionar los parámetros a de tal forma que $R(a, x_i) = 0$, es decir :

$$R(a, x_0) = 0$$

$$R(a, x_1) = 0$$

$$\vdots$$

$$\vdots$$

$$\vdots$$

$$R(a, x_n) = 0$$

donde las x_i son las soluciones del polinomio ortogonal seleccionado. De tal forma que el problema se resume a encontrar el valor de las a_i y en la medida que la ecuación diferencial sea más compleja y se seleccione un mayor valor de n (donde n es el número de puntos de colocación) la resolución de las ecuaciones algebraicas se vuelve más inestable y genera problemas de convergencia, como se argumentó anteriormente.

7.9 RESISTENCIA A LA TRANSFERENCIA DE MASA EXTERNA.

Mc Greavy (1970) establece que aunque en una reacción, el calor de reacción es grande, se pueden suponer condiciones isotérmicas y solucionar el modelo propuesto, obteniéndose resultados razonables.

Mehta y Aris (1971), proponen una solución por cuadraturas para la geometría unidimensional de placa plana. Sea x la distancia desde el plano central en una partícula catalítica en forma de placa plana; L el espesor de la misma y la concentración solo función de x . Para un reactivo que desaparece durante el recorrido que efectúa sobre la placa plana se tiene :

$$D_{ef} \frac{d^2 C}{dx^2} = kc^n \quad (7.173)$$

No se ha restringido a un orden de reacción y puede verse que la velocidad de reacción corresponde a una ley del tipo de potencia. Si C_s es la concentración del reactivo en la superficie y C_f es la concentración en el seno del fluido, y además existe una resistencia a la transferencia de masa del seno del fluido a la superficie de la placa, se puede establecer la ecuación (7.173) en forma adimensional. Utilizando en la adimensionalización a C_f , debido a que es más fácil su determinación experimental, se tiene :

$$\bar{C} = C/C_f \quad (7.174)$$

$$\bar{X} = X/L \quad (7.175)$$

$$\phi_R^2 = \frac{L^2 k C_f^{n-1}}{D_{ef}} \quad (7.176)$$

por lo que :

$$\frac{d^2 \bar{C}}{d \bar{X}^2} = \phi_R^2 \bar{C}^n \quad (7.177)$$

Para el establecimiento de condiciones a la frontera se supone un perfil simétrico de la concentración dentro de la tableta para que en el centro de la tableta se presente un mínimo en la concentración. La primera condición a la frontera puede ser entonces :

$$\text{C.F.1} \quad \text{a} \quad X = 0 \quad \frac{dC}{dx} = 0 \quad (7.178)$$

En ocasiones, puede considerarse que el reactivo no alcanza a llegar al centro debido a la dificultad de atravesar todo el camino sin reaccionar, por lo que, la primera condición a la frontera sería

$$\text{C.F.1} \quad \text{a} \quad X = 0 \quad C = 0 \quad (7.179)$$

La otra condición a la frontera debe establecerse cuando $X = L$ en donde se presenta una resistencia a la transferencia de masa por convección, la cual viene dada por :

$$\text{C.F.2} \quad \text{a} \quad X = L \quad D_{ef} \frac{dC}{dx} = k_c (C_f - C) \quad (7.180a)$$

la cual transformada en variables adimensionales queda :

$$\text{C.F.2} \quad \text{a} \quad \bar{X} = 1 \quad \frac{1}{(Bi)_m} \frac{d\bar{C}}{d\bar{X}} + \bar{C} = 1 \quad (7.180b)$$

donde $(Bi)_m$ es el número de Biot de transferencia de masa o número de Sherwood, esto es :

$$(Bi)_m = \frac{k_c L}{D_{ef}} \quad (7.181)$$

Al haber esa resistencia externa a la transferencia de masa, resulta importante definir el factor de efectividad, el cual para este caso relaciona la velocidad a la que se lleva a cabo la reacción en

la tableta con respecto a la velocidad a la que se llevaría a cabo la reacción en el caso de que toda la tableta tuviera la concentración del seno del fluido, la cual en este caso no es igual a la de la superficie. Utilizando la forma integral del factor de efectividad se tiene

$$\eta = \frac{\int_0^L C^n(x) dx}{\int_0^L C_f^n dx} \quad (7.182)$$

sustituyendo la ecuación (7.173) y evaluando el denominador

$$\eta = \frac{\int_0^L \frac{D_{ef}}{k} \frac{d^2C}{dx^2} dx}{C_f^n L}$$

$$\eta = \frac{\int_0^L \frac{D_{ef}}{k} \frac{d}{dx} \left(\frac{dC}{dx} \right) dx}{C_f^n L}$$

$$\eta = \frac{\frac{D_{ef}}{k} \left[\frac{dC}{dx} \Big|_{x=L} - \frac{dC}{dx} \Big|_{x=0} \right]}{C_f^n L}$$

con la ecuación (7.178) en forma adimensional se tiene :

$$\eta = \frac{D_{ef}}{k L C_f^n} \left[\frac{dC}{dx} \right]_{x=L}$$

adimensionalizando y sustituyendo la ecuación (7.176)

$$\eta = \frac{D_{ef}}{k L^2 C_f^{n-1}} \left[\frac{d\bar{C}}{d\bar{x}} \right]_{\bar{x}=1} = \phi_R' \left[\frac{d\bar{C}}{d\bar{x}} \right]_{\bar{x}=1}$$

y finalmente con (7.180b)

$$\eta = \frac{(Bi)_m (1 - [\bar{C}]_{X=1})}{\phi_R} \quad (7.183)$$

donde

$$[\bar{C}]_{X=1} = C_s / C_f \quad (7.184)$$

Para realizar la evaluación de estas condiciones, Mehta y Aris (1971), obtienen la siguiente solución para el factor de efectividad asociado a una cinética de primer orden :

$$\eta = \frac{\tanh \phi_R}{\phi_R [1 + \phi_R \tanh \phi_R / (Bi)_m]} \quad (7.185)$$

En las figuras (7.15) y (7.16) se encuentran gráficas del factor de efectividad vs el módulo de Thiele para números de Biot másico desde 0.01 hasta valores del orden de cien (considerados como tendientes a infinito). A $(Bi)_m = \infty$ la curva de η vs ϕ_R coincide con la determinada para cuando solo se presenta una resistencia en el interior del poro. Conforme $(Bi)_m \rightarrow 0$, es decir $k_c \rightarrow 0$, el coeficiente de transferencia de masa convectiva es muy pequeño y por lo tanto hay una fuerte influencia de la transferencia de masa externa sobre la concentración dentro del catalizador y por lo tanto en el factor de efectividad.

Para un buen rango de aplicaciones, sin embargo, la resistencia externa es despreciable comparada con la resistencia dentro del poro debido a las características del mismo. Ahora bien es importante tomar en consideración la resistencia de transferencia de masa externa cuando a ésta se suma la resistencia externa de calor.

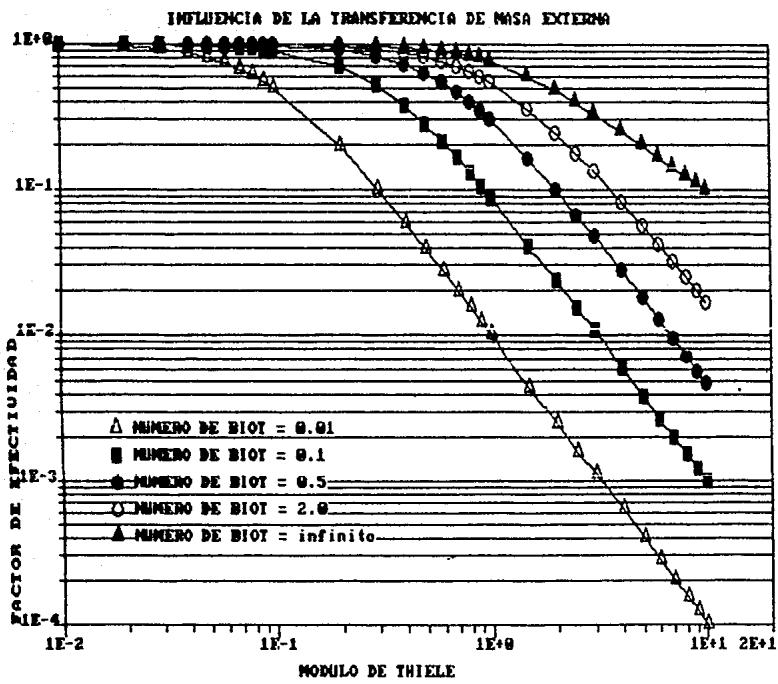


Fig. 7.15 Influencia de la transferencia de masa externa sobre la relación del módulo de Thiele y el factor de efectividad.

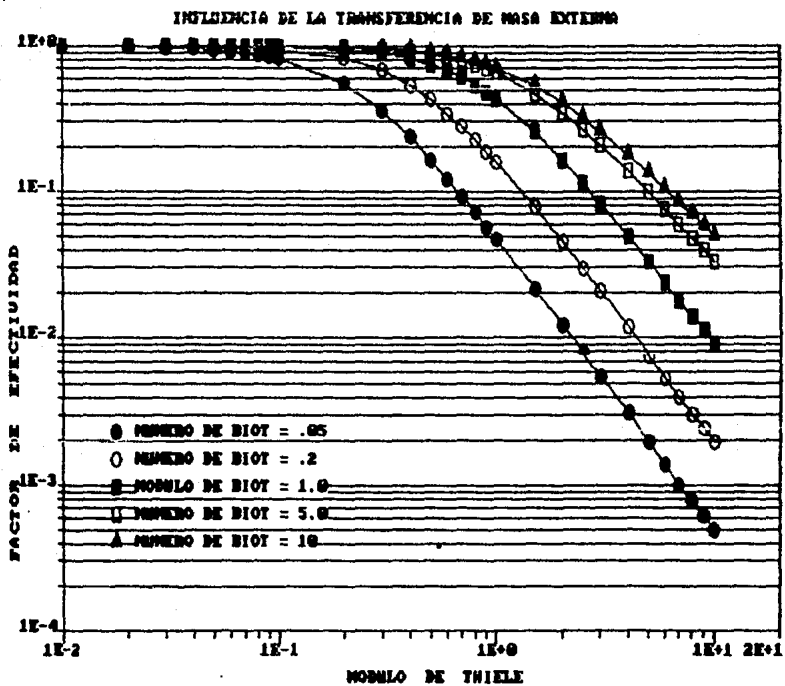


Fig. 7.16 Influencia de la transferencia de masa externa sobre la relación del módulo de Thiele y el factor de efectividad.

7.10 EFECTOS EXTERNOS DE GRADIENTES DE MASA Y TEMPERATURA

Como se sabe para el análisis del transporte externo de masa y calor por convección, que fueron temas analizados en el capítulo 6, se hace uso de los coeficientes convectivos de masa y calor de acuerdo a las expresiones

$$N_A = k_c (C_{As} - C_{Af})$$

$$q = h_c (T_s - T_f)$$

además se tienen las expresiones para los fluxes en la superficie como :

$$N_A = - D_{ef} \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_s \quad (7.186)$$

$$q = - k_{ef} \left(\frac{dT}{dx} \right)_s \quad (7.187)$$

igualando los fluxes correspondientes :

$$\left(\frac{dC_A}{dx} \right)_s = - \frac{k_c}{D_{ef}} (C_{Af} - C_{As}) = \frac{k_c C_{Af}}{D_{ef}} \left(\frac{C_{As}}{C_{Af}} - 1 \right) \quad (7.188a)$$

$$\left(\frac{d\bar{C}_A}{d\bar{x}} \right)_s = \frac{k_c L}{D_{ef}} \left(\frac{C_{As}}{C_{Af}} - 1 \right) = (Bi)_m \left(\frac{C_{As}}{C_{Af}} - 1 \right)$$

análogamente para la transferencia de energía :

$$\left(\frac{dT}{d\bar{x}} \right)_s = \frac{h_c L}{k_{ef}} \left(\frac{T_s}{T_f} - 1 \right) = (Bi)_h \left(\frac{T_s}{T_f} - 1 \right) \quad (7.188b)$$

donde :

$$\bar{C}_A = C_A / C_{Af}$$

$$\bar{x} = x / L$$

$$\bar{T} = T/T_f$$

Análogamente al $(Bi)_m$, el $(Bi)_h$, número de Biot de calor es una medida de la relación entre el transporte de calor por convección y conducción.

Para una partícula plana en la que se efectúa una reacción a una velocidad que obedece la ley de la potencia, la ecuación de transferencia de masa para el régimen permanente, flux unidireccional, coeficiente de difusión constante y reacción sin cambio de volumen es la ecuación (7.177)

$$\frac{d^2\bar{C}}{d\bar{X}^2} - \phi_R^2 \bar{C}^n = 0 \quad (7.177)$$

y el balance de energía es :

$$\frac{d^2\bar{T}}{d\bar{X}^2} - \beta\phi_R^2 \bar{C}^n = 0 \quad (7.189)$$

aplicando las condiciones a la frontera :

$$\text{C.F.1} \quad \text{a} \quad \bar{X} = 0 \quad d\bar{C}/d\bar{X} = 0 \quad (7.190a)$$

$$\text{C.F.2} \quad \text{a} \quad \bar{X} = 0 \quad d\bar{T}/d\bar{X} = 0 \quad (7.190b)$$

las cuales consideran perfiles simétricos, además se tiene :

$$\text{C.F.3} \quad \text{a} \quad \bar{X} = 1 \quad \bar{C} = 1 \quad (7.191a)$$

$$\text{C.F.4} \quad \text{a} \quad \bar{X} = 1 \quad \bar{T} = 1 \quad (7.191b)$$

Resulta importante mencionar el hecho de que la suposición de que las condiciones en la superficie sean uniformes es errónea, ya que aún para el caso de la geometría plana, Aris,(1975), demostró que exis-

ten múltiples estados estacionarios, por lo que no hay razón para suponer que ambas caras estén en el mismo estado estacionario. Hlavacek y Kubicic (1970), demostraron que la suposición de un estado estacionario en regiones de un reactor donde existen gradientes muy fuertes de algunas propiedades es imposible hacerla sin incurrir en grandes errores. Salvo este caso, la suposición de la simetría del sistema puede realizarse y obtener resultados adecuados.

Cuando se presentan las resistencias a la transferencia de calor y masa externas se define el factor de efectividad con respecto a la velocidad de reacción que se presentaría si la temperatura y concentración de la partícula fueran las mismas que las del seno del fluido. Para la reacción de orden n :

$$\eta' = \frac{k_c (C_{Af} - C_{As})}{L \rho_p k_f C_{Af}^n}$$

donde la velocidad de la reacción se obtiene en: g-mol A/seg-g de catalizador, y la prima (') se refiere a que se basa en las condiciones del fluido, que para este caso difieren de las condiciones en la superficie. Si se tomara esto último como referencia :

$$\eta = \frac{k_c (C_{Af} - C_{As})}{L \rho_p k_s C_{As}^n}$$

la expresión que los relaciona es:

$$\eta = \eta' \left(\frac{k_s}{k_f} \right) \left(\frac{C_{As}}{C_{Af}} \right)^n \quad (7.192)$$

Puede observarse que para aplicaciones prácticas, la dependencia

con la temperatura, del coeficiente de transporte, puede despreciarse, por lo que los k_c se cancelan, lo cual no es válido para las constantes de velocidad de reacción.

Para encontrar un parámetro adimensional análogo al módulo de Thiele hay que arreglar las ecuaciones de forma que :

$$\frac{(Bi)_m}{h^{1-m}} \left(1 - \frac{C_{As}}{C_{Af}} \right) = \eta \left(\frac{k_s}{k_f} \right) \left(\frac{C_{As}}{C_{Af}} \right)^n$$

con lo cual se obtiene el módulo de Thiele en función de las propiedades en el seno del fluido.

$$h' = L \left(\frac{\rho_p k_f C_{Af}^{n-1}}{D_{ef}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Este módulo puede relacionarse con el definido a condiciones de superficie :

$$h = h' \left(\frac{k_s}{k_f} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{C_{As}}{C_{Af}} \right)^{\frac{n-1}{2}} \quad (7.193)$$

El desarrollo para la transferencia de energía externa puede llevarse a cabo en forma análoga a partir de :

$$q = h_c (T_s - T_f) = (-\Delta H_r) \eta L \rho_p k_s C_{As}^n$$

rearrreglando

$$\frac{(Bi)_h}{\beta' h^{1-m}} \left(\frac{T_s}{T_f} - 1 \right) = \eta \left(\frac{k_s}{k_f} \right) \left(\frac{C_{As}}{C_{Af}} \right)^n$$

donde

$$\beta' = \frac{(-\Delta H_r) D_{ef} C_{Af}}{\lambda_{ef} T_f} \quad (7.194)$$

Si se compara esta expresión con el parámetro β de la difusión en un catalizador no isotérmico se tiene :

$$\beta = \beta' \left(\frac{T_f}{T_s} \right) \left(\frac{C_{As}}{C_{Af}} \right) \quad (7.195)$$

La constante de velocidad de la reacción depende de la temperatura y por ello puede obtenerse una ecuación del tipo Arrhenius como :

$$\frac{k_s}{k_f} = \text{EXP} \left[-\gamma' \left(\frac{T_f}{T_s} - 1 \right) \right] \quad (7.196)$$

donde

$$\gamma' = E_a / RT_f$$

que comparada con el parámetro γ del caso no isotérmico es :

$$\gamma = \gamma' (T_f / T_s)$$

En un problema de diseño η , h' , β' , γ' , $(Bi)_m$ y $(Bi)_h$ son cantidades conocidas mientras que las desconocidas son T_s , C_{As} , k_s , h , β , γ , η , η' , de tal forma que la solución para η' , requiere de forma general un procedimiento iterativo, aunque es posible elaborar algunas simplificaciones para algunos casos. Por ejemplo, para una reacción de primer orden isotérmica en una placa plana se obtiene :

$$\eta' = \frac{\tanh(h')}{h' [1 + h' \tanh(h') / (Bi)_m]} \quad (7.197)$$

que tiene la misma forma de la ecuación (7.185) para el caso en que solo se considera el efecto de la transferencia de masa externa.

En general las relaciones que se presentan en forma gráfica presentan problemas en su solución al realizar cálculos computarizados en el diseño. Estos problemas se pueden resolver si se obtienen criterios para conocer bajo que circunstancias se pueden desprestigiar los efectos de las distintas restricciones al transporte, así como si se obtienen expresiones matemáticas aproximadas para el factor de efectividad. Así, el problema aquí desarrollado es representativo de la transferencia con resistencias externas de masa y energía, aún y cuando es un caso particular muy simple, debido a que la forma de emprender los demás casos particulares es análoga y únicamente difiere en la complejidad de la solución del modelo final.

7.11 CRITERIOS DE SIMPLIFICACION

Al realizar el análisis de las ecuaciones que representan un sistema físico y son de difícil solución ó incluso irresolubles, es necesario basarse en ciertos criterios para realizar simplificaciones que transformen la complejidad del problema en uno más sencillo. Para el estudio del transporte de masa con reacción en un sólido poroso, estos criterios son numerosos, debido al interés que tienen los investigadores en resolver los modelos en una forma fácil y eficiente.

Lee y Luss, (1969) encontraron un límite superior para la temperatura de la partícula catalítica cuando son significativas las resistencias externas, esta ecuación es :

$$\frac{T_{\text{máx}} - T_f}{T_f} = \beta' \left[1 + \phi \left(\frac{1}{Bi_h} - \frac{1}{Bi_m} \right) \right] \quad (7.198)$$

donde ϕ es el módulo de Thiele que puede observarse.

Hudgins (1968), presentó un criterio mediante el cual pueden despreciarse los efectos de difusión en una partícula catalítica isotérmica. Para ello consideró la geometría esférica y utilizó la técnica de perturbación. Su criterio es general, en el sentido de que puede aplicarse a cualquier expresión de velocidad de la forma $R = R(C_A)$. Para asegurar que sin considerar la resistencia difusiva, la desviación de la velocidad de la reacción real es menor del 5%, se debe satisfacer la desigualdad :

$$\frac{R_{\text{real}} r_0 [R'(C_{As})]}{D_{\text{ef}} R(C_{As})} < 0.75 \quad (7.199)$$

$R'(C_{As})$ es la derivada de la expresión de velocidad de reacción con respecto a C_A evaluada a las condiciones de superficie. Hudgins (1972), desarrolló otro criterio similar para garantizar la ausencia de resistencia significativa a la transferencia de masa :

$$\frac{R_{\text{real}} r_o [R'(C_{Af})]}{k_c R(C_{Af})} < 0.15 \quad (7.200)$$

donde $R'(C_{Af})$ es la derivada de la expresión de velocidad de reacción con respecto a C_A evaluada a las condiciones del seno del fluido. Anderson (1963) y Mears (1971), desarrollaron criterios para determinar la ausencia de gradientes de temperatura significativos. El criterio de Anderson es para el transporte intrapartícula y asegura que la velocidad de la reacción real no se desvía más del 5% de la velocidad que se presenta en la partícula isotérmica :

$$\frac{R_{\text{real}} r_o^2 |\Delta H_r| E_a}{\lambda_{\text{ef}} R_g T_s^2} < 0.75 \quad (7.201)$$

El criterio de Mear para cuando no existe resistencia apreciable a la transferencia de calor es :

$$\frac{R_{\text{real}} r_o |\Delta H_r| E_a}{h_c R_g T_f^2} < 0.15 \quad (7.202)$$

La importancia de estos criterios radica en el hecho de que son medios rápidos y eficientes para determinar el efecto de la transferencia de masa y energía sobre la reacción que ocurre en el sólido poroso. Sin embargo su aplicabilidad está limitada indudablemente por el hecho

de que uno de los criterios de transferencia de masa supone un sistema isotérmico y los criterios de transferencia de energía suponen gradientes de concentración despreciables.

Un criterio heurístico utilizado frecuentemente es el considerar que mientras las resistencias a la transferencia de masa pueden suponerse inexistentes, las resistencias de masa intrapartícula resultan importantes en el desarrollo del modelo. Mientras que al analizar la transferencia de energía ocurre lo contrario en las resistencias.

Si la velocidad de reacción es afectada en un modo significativo por la difusión intrapartícula antes de que se vuelva apreciable la resistencia a la transferencia de masa, el criterio de Anderson requiere

$$\text{Sh} \frac{D_A}{D_{\text{Aef}}} > 10 \quad (7.203)$$

De manera análoga, si la transferencia de energía intrapartícula afecta significativamente la velocidad de reacción en ausencia de resistencias externas a la transferencia de energía, el criterio de Mears se convierte en :

$$\text{Nu} \frac{\lambda}{\lambda_{\text{ef}}} > 10 \quad (7.204)$$

La difusividad efectiva que debe utilizarse en estas relaciones es un poco menor que la difusividad molecular debido a la reducción de área y a la trayectoria tortuosa que las moléculas deben recorrer. Generalmente la relación de difusividades está dentro del rango $3 < D_A/D_{\text{ef}} < 16$. Presentándose la situación contraria en la conductividad térmica efectiva en los poros llenos de gas. La conductividad térmica del fluido es

generalmente menor que la del sólido poroso y se encuentra comunmente en el intervalo $0.1 < \lambda / \lambda_{ef} < 1.0$. Para una partícula esférica localizada en un fluido estancado puede demostrarse que Nu y Sh son iguales entre sí y toman el valor de dos.

Otros criterios de transporte intrapartícula que se han desarrollado son :

Weisz y Prater (1954), para la ausencia de gradientes de concentración en una partícula esférica isotérmica ($\eta \geq 0.95$) en una reacción de primer orden.

$$\frac{R r_0^2}{C_0 D_{ef}} < 1 \quad (7.205)$$

Weisz (1957) desarrolló un criterio para la ausencia de gradientes de concentración en una partícula esférica isotérmica con cinética de ley de potencia :

$$\frac{R r_0^2}{C_0 D_{ef}} < 6.0 \quad \text{para orden cero} \quad (7.206a)$$

$$\frac{R r_0^2}{C_0 D_{ef}} < 0.6 \quad \text{para primer orden} \quad (7.206b)$$

$$\frac{R r_0^2}{C_0 D_{ef}} < 0.3 \quad \text{para segundo orden} \quad (7.206c)$$

Kubota y Yamanaka (1969), desarrollaron un criterio para la ausencia de efectos combinados de gradientes de temperatura y concentración y cinética del tipo ley de potencia

$$\frac{R r_0^2}{C_0^D \text{ef}} < \frac{1}{|n - \gamma\beta|}$$

$$R_0 = k C_0^n \quad ; \quad n \neq 0$$

$$\gamma = E/R_g T_0$$

$$\beta = \frac{(-\Delta H_r)^D \text{ef} C_0}{\lambda T_0}$$

Sobre este último criterio, Mears y Petersen han hecho una modificación cuando $n = \beta\gamma$.

$$\frac{R r_0^2}{C_0^D \text{ef}} < 13 \quad (7.207)$$

Algunos criterios para el transporte interfásico son :

Carberry (1961), presentó un criterio de gradientes de concentración intrafase en sistemas isotérmicos para cinética del tipo ley de potencia ($\eta > 0.95$).

$$\frac{\eta k}{k_c A} < 0.1 \quad (7.208)$$

Mears (1971), estableció un criterio en el caso que exista ausencia de gradientes de concentración interfase en sistemas isotérmicos con cinética del tipo ley de potencia.

$$\frac{R r_0}{C_0 k_c} < \frac{0.15}{\eta} \quad (7.209)$$

Para una desviación menor del 5% en la velocidad de la reacción debida solamente a gradientes de temperatura se debe cumplir que

$$|x| = \frac{(-\Delta H_r)r_0}{h_c T_0} < \frac{0.15R_r T_0}{E} \quad (7.210)$$

Este criterio es independiente de la existencia de gradientes intrapartícula y fué desarrollado originalmente por Mears (1971).

Para la ausencia combinada de gradientes intrapartícula e interfase, se puede establecer ($\eta = 1 \pm 0.05$) :

$$\frac{R r_0^2}{C_0 D_{ef}} < \frac{1 + 0.33\gamma X}{|\eta - \gamma\beta|(1+0.33\eta\omega)} \quad (7.211)$$

donde η , β y γ son valores de C_0 y T_0 como un todo, es decir, valores en el volumen más que en la superficie.

$$\omega = \frac{R r_0}{C_0 k_c} \quad (7.212)$$

Finalmente, otro de los criterios propuestos por Mears (1971), para el caso de reacción isotérmica es :

$$|\gamma\beta + 0.3\eta\gamma X| < 0.05^n \quad (7.213)$$

En resumen, los criterios aquí presentados permiten determinar si alguna de las resistencias al transporte puede ser despreciada en el proceso global y de esta forma obtener una simplificación del problema.

CONCLUSIONES

En el desarrollo del presente trabajo se analizaron, como punto de partida, los principales procesos de transporte en sólidos porosos, lo cual tenía que ser complementado con el estudio de los procesos externos a la partícula para poder efectuar el análisis fenomenológico de la difusión en sistemas sólidos porosos, que está comprendido en los primeros seis capítulos. De lo anterior surgió el interés en dirigir dicho análisis hacia los sistemas con reacción catalítica, dada la importancia que revisten actualmente en la industria de proceso.

Debe aclararse, sin embargo, que aún y cuando se tomó este tema en particular, pueden derivarse estudios de otros tópicos que involucren la transferencia de masa tales como la adsorción e intercambio iónico, la extracción de metales y la difusión con reacción no catalítica.

A continuación se plantean algunas de las conclusiones a las que se llegó en los temas analizados.

Se encontró que el estudio de los coeficientes de difusión para líquidos ha progresado considerablemente y se espera una tendencia semejante en los próximos años.

Es también importante mencionar que no se tomó en cuenta la variación del coeficiente de difusión con respecto a la concentración, por lo cual resulta de interés considerarla en análisis posteriores. Así mismo se observó que no existen ecuaciones que predigan de una forma adecuada los coeficientes de difusión en mezclas multicomponentes, aún para el caso de tratarse de difusión en fase gaseosa.

Sin lugar a dudas la caracterización del medio poroso seguirá

siendo un problema a resolver y es de esperarse que se siga la tendencia estadística con simulación Monte Carlo en la solución de dicho problema.

Con referencia a la adsorción es importante aclarar que se tomaron en consideración solo los conceptos básicos, pero que existen bien diferenciadas dos tendencias :

1. La termodinámica, en la que el objetivo principal es considerar el equilibrio entre la fase fluida y la fase adsorbida, incluyendo las no idealidades del sistema y partiendo de bases que son netamente termodinámicas, como lo demuestran algunos trabajos de Prausnitz en los últimos años.

2. La tendencia cinética y/o de transferencia de masa en la que el objetivo principal es la determinación de los perfiles de concentración a todo lo largo de un lecho de partículas de adsorbente. En esta tendencia se pueden ver algunos de los trabajos de Ruthven.

Ambas tendencias tienen como objetivo final el diseño de sistemas de adsorción.

Con respecto al coeficiente de difusión efectiva cabe mencionar que solo se consideraron aquellos modelos que por su simplicidad no complican la resolución de los problemas y que a pesar de dicha simplicidad no han sido superados aún desde un punto de vista cuantitativo por los complejos o especializados. Entre estos últimos se encuentran los modelos para difusión efectiva en partículas con distribuciones de poro bidispersas y tridispersas.

Por otra parte, se le deberá dar una base teórica sólida al concepto de factor de tortuosidad para el análisis de la difusión efectiva.

Para la determinación de los coeficientes de transferencia de masa convectiva, se encontró que en general se utilizan correlaciones semiempíricas, pero en los últimos años se han intentado desarrollar modelos de película que involucran el problema de la turbulencia en el lecho empacado.

Una tendencia similar se ha dado con la dispersión, la cual está dirigida al desarrollo de modelos teóricos más que a los empíricos, mientras que para el flujo de fases se observa una tendencia marcada a mejorar las correlaciones existentes.

Dentro de la literatura es posible encontrar una gran parte de información sobre el factor de efectividad y es importante marcar que en relación a todos los trabajos publicados, los ejemplos aquí tratados son pocos, sin embargo son quizá los más relevantes para el tratamiento de las distintas posibilidades de los modelos cinéticos. Gran parte de este material puede usarse en forma directa, aunque surge un problema cuando se desea usar en cálculos para el diseño del reactor debido a que la solución se tiene que elaborar repetidas veces a lo largo del reactor y es poco práctico evaluarlos de una manera gráfica. De allí que se tenga que sacrificar la solución de la ecuación diferencial con una aproximación numérica del comportamiento de las curvas del factor de efectividad que se puedan implementar en un programa de computadora y permitan disminuir el tiempo real y de máquina en la resolución de un problema.

Este tópico no se ha desarrollado en este trabajo y sería conveniente implementarlo en trabajos posteriores, ya que como indican Gotifredi et al.,(1983) son de uso práctico para el cálculo de los

perfiles de concentración y de temperatura dentro del reactor y probablemente esta es una de las líneas que se deberán fortalecer en este campo.

Otro punto que sería adecuado mencionar como para una posterior profundización es el método de colocación ortogonal usado para determinar la conducta de los catalizadores. Es una línea bastante prolifera en la que se encuentran toda una variedad de aplicaciones dadas principalmente por Michelsen, Villadsen y Stewart.

Una limitante que tienen en general la solución de los modelos de transferencia de masa, es como puede esperarse la solución matemática, de tal forma que no se han considerado, por ejemplo situaciones en las cuales exista una variación bidimensional de la concentración y que sería importante conocer para saber bajo que condiciones se puede aproximar la solución unidimensional.

Para finalizar, es importante marcar que las características de este trabajo lo ubican en la interfase entre los trabajos de transferencia de masa y los de análisis de reactores, de tal forma que la información presentada sienta las bases para enfrentar el problema de la resolución de las ecuaciones de transferencia de masa dentro del reactor y por tanto del diseño mismo.

B I B L I O G R A F I A .

Revistas

1. Abbasi, M. H. y Evans, J. W. "Diffusion of gases in porous solids: Monte Carlo simulations in the Knudsen and ordinary diffusion regimes". *A. I. Ch. E. Journal* 29 (4) 617-24 (1983)
2. Amundson, N. R. "Solid-fluid interactions in fixed and moving beds". *Ind. and Eng. Chemistry* 48 (1) 26-42 (1956)
3. Anderson, R. B.; Eagan, J. D. y Kindl, B. "A virial type equation for adsorption on molecular sieves". *A. I. Ch. E. Symposium Series* 69 (134) 39-44 (1972)
4. Ballal, G. y Zygourakis, K. "Diffusion in particles with pores of varying cross-section". *Chem. Eng. Sci.* 40 (8) 1477-83 (1985)
5. Bashi, H. y Gunn, D. "The characterization of fixed beds of porous solids from pulse response". *A. I. Ch. E. Journal* 23 (1) 40-8 (1977)
6. Berty, J. M. "Reactor for vapor-phase catalytic studies". *Chem. Eng. Progress* 70 (5) 78-84 (1974)
7. Bidner, M. S. y Calvelo, A. "Effect of Lewis number on the transient behavior of catalytic gas-solid systems". *Chem. Eng. Sci.* 29, 1909-15 (1974)
8. Bischoff, K. B. "Effectiveness factors for general reaction rate forms". *A. I. Ch. E. Journal* 11 (2) 351-5 (1965)
9. Bischoff, K. B. "A note on gas dispersion in packed beds". *Chem. Eng. Sci.* 24, 607 (1969)
10. Bischoff, K. B. "Transverse diffusion in catalyst pores". *I&EC Fund.* 5 (1) 135-6 (1966)
11. Biswas, J.; Do, D. D.; Greenfield, P. F. y Smith, J. M. "Importance of finite

- adsorption rate in the evaluation of adsorption and diffusion parameters in porous catalysts". A. I. Ch. E. Journal 32 (3) 493-6 (1986)
12. Elk, J. R.; Varkevissler, J. y Drinkenburg, A. A.H. "Transition to pulsing flow, holdup and pressure drop in packed columns with cocurrent gas-liquid downflow". Chem. Eng. Sci. 38 (5) 687-99 (1983)
 13. Borghi, M. D.; Durn, J. C. y Bischoff, K. B. "A technique for solution of the equations for fluid-solid reactions with diffusion". Chem. Eng. Sci. 31, 1065-1069 (1976)
 14. Brown, L. F. "Tests for absence of intraparticle diffusion effects in branched-pore systems". Chem. Eng. Sci. 27, 213-9 (1972)
 15. Brownell, L. E.; Dombrowski, H. S. y Dickey, C. A. "Pressure drop through porous media. IV. New data and revised correlation". Chem. Eng. Progress 46 (8) 415-22 (1950)
 16. Burghardt, A y Smith, J. M. "Dynamic response of a single catalyst pellet". Chem. Eng. Sci. 34, 267-73 (1979)
 17. Cairns, E. J. y Prausnitz, J. M. "Velocity profiles in packed and fluidized beds". Ind. and Eng. Chemistry 51 (12) 1441-4 (1959)
 18. Caram, H. S. y Amundson, N. R. "Diffusion and reaction in a stagnant boundary layer about a carbon particle". I&EC Fund. 16 (2) 171-81 (1977)
 19. Carberry, J. J. "A boundary layer model of fluid-particle mass transfer in fixed beds". A. I. Ch. E. Journal 6 (3) 460-3 (1960)
 20. Carberry, J. J. "The micro-macro effectiveness factor for the reversible catalytic reaction". A. I. Ch. E. 8 (4) 557-8 (1962)
 21. Carberry, J. J. "Designing laboratory catalytic reactors. Ind. and Eng. Chemistry 56 (11) 39-46 (1964)

22. Carberry, J. J. "Yield in chemical reactor engineering". *Ind. and Eng. Chemistry* 58 (10) 40-53 (1966)
23. Carberry, J. J. "On the relative importance of external-internal temperature gradients in heterogeneous catalysis". *I&EC Fund.* 14 (2) 129-31 (1975)
24. Carbonell, R. G. "Effect of pore distribution and flow segregation on dispersion in porous media". *Chem. Eng. Sci.* 34, 1031-9 (1979)
25. Carbonell, R. G. "Flow non-uniformities in packed beds: Effect on dispersion". *Chem. Eng. Sci.* 35, 1347-56 (1980)
26. Carbonell, R. G. y Whitaker, S. "Dispersion in pulsed systems. II. Theoretical developments for passive dispersion in porous media". *Chem. Eng. Sci.* 38 (11) 1795-802 (1983)
27. Chang, H. C. y Aluko, M. "A quasi-steady-state analysis of the dynamics of two species heterogeneous catalytic reactions". *Chem. Eng. Sci.* 36 (10) 1611-22 (1981)
28. Charpentier, J. C. y Favier, M. "Some liquid holdup experimental data in trickle-bed reactors for foaming and nonfoaming hydrocarbons". *A. I. Ch. E. Journal* 21 (6) 1213-8 (1975)
29. Charpentier, J. C.; Prost, W. P. y Goff, P. L. "Chute de pression pour des écoulements a co-courant dans les colonnes a garnissage arrosé: comparaison avec le garnissage noyé". *Chem. Eng. Sci.* 24, 1777-94 (1969)
30. Chou, T-S y Hegedus, L. L. "Transient diffusivity measurements in catalyst pellets with two zones of differing diffusivities". *A. I. Ch. E. Journal* 21 (6) 255-60 (1978)
31. Dang, V-D. "Mass transfer with axial diffusion and chemical reaction". *Chem. Eng. Sci.* 33, 1179-90 (1978)
32. DeAcetis, J. y Thodos, G. "Mass and heat transfer in flow of gases through

- spherical packings". *Ind. and Eng. Chemistry* 52 (12) 1003-6 (1960)
33. Deissler, P. F. y Wilhelm, R. H. "Diffusion in beds of porous solids. Measurement by frequency response techniques". *Ind. and Eng. Chemistry* 45 (6) 1219-27 (1953)
 34. Denison, K. S.; Hamrin Jr., C. E. y Diaz, J. C. "The use of preconditioned conjugate gradient and Newton-like methods for a two dimensional, nonlinear, steady-state, diffusion-reaction problem". *Comp. and Chem. Eng.* 6 (3) 189-96 (1982)
 35. Deutch, J. M.; Felderhof, B. U. y Saxton, M. J. "Competitive effects in diffusion-controlled reactions". *J. of Chem. Phys.* 64 (11) 4559-63 (1976)
 36. De D. D. y Balley, J. E. "Optimum bulk phase composition for an isothermal porous catalyst: Integral transform and perturbation analyses". *I&EC Fund.* 21 (1) 114-8 (1982)
 37. Dogu, T y Dogu, G. "Testing the relative importance of temperature and concentration gradients in catalyst pellets". *A. I. Ch. E. Journal* 30 (6) 1102-1104 (1984)
 38. Đurković, A. P. "Influence of the turbulent Schmidt number on mass transfer rates between turbulent fluid stream and a solid surface". *A. I. Ch. E. Journal* 31 (11) 1919-22 (1985)
 39. Dwivedi, P. N. y Upadhyay, S. N. "Particle-fluid mass transfer in fixed and fluidized beds". *I&EC Proc. Des. and Dev.* 16 (2) 157-65 (1977)
 40. Dye, R. F. y Dallavalle, J. M. "Diffusion of gases in porous media". *Ind. and Eng. Chemistry* 50 (8) 1195-200 (1958)
 41. Eagan, J. D. y Anderson, R. B. "Kinetics and equilibrium of adsorption on 4A zeolite". *J. of Coll. and Interf. Sci.* 50 (3) 419-33 (1975)
 42. Eberly Jr. P. E. "Diffusion studies in zeolites and related solids by gas

- chromatographic techniques". I&EC Fund. 8 (1) 25-30 (1969)
43. Edeskuty, F. J. y Amundson, N. R. "Effect of intraparticle diffusion". Ind. and Eng. Chemistry 44 (7) 1698-703 (1952)
 44. Eidsath, A.; Carbonell, R. G.; Whitaker, S. y Hermann, L. R. "Dispersion in pulsed systems. III. Comparison between theory and experiments for packed beds" Chem. Eng. Sci. 38 (11) 1803-16 (1983)
 45. Ergun, S. "Fluid flow through packed columns". Chem. Eng. Progress 48 (2) 89-94 (1952)
 46. Ergun, S. y Orm n, A. A. "Fluid flow through randomly packed columns and fluidized beds". Ind. and Eng. Chemistry 41 (6) 1179-84 (1949)
 47. Evans, J. W.; Abbasi, M. H. y Sarin, A. "A Monte Carlo simulation of the diffusion of gases in porous solids" J. of Chem. Phys. 75 (5) 2967-76 (1980)
 48. Evans, R. B.; Watson, G. M. y Mason, E. A. "Gaseous diffusion in porous media at uniform pressure". J. of Chem. Phys. 35 (6) 2976-83 (1961)
 49. Evans, R. B.; Watson, G. M. y Mason, E. A. "Gaseous diffusion in porous media. II. Effect of pressure gradients". J. of Chem. Phys. 36(7) 1894-902 (1962)
 50. Fan, L. S.; Satiya, S.; Kim, B. G. y Nack, H. "Noncatalytic gas-solid reactions in a vertical pneumatic transport reactor". A. I. Ch. E. Journal 30 (1) 21-9 (1984)
 51. Felderhof, B. U. y Deutch, J. M. "Concentration dependence of the rate of diffusion-controlled reactions". J. of Chem. Phys. 64(11) 4551-8 (1976)
 52. Friedlander, S. K. "Particle diffusion in low-speed flows". J. of Coll. and Interf. Sci. 23, 157-64 (1967)
 53. Fournier, R.L. "The effect of rotational maskin on optimum pore size".

- A. I. Ch. E. Journal 32 (6) 1036-8 (1986)
54. Garg, D. R. y Ruthven, D. M. "The effect of the concentration dependence of diffusivity on zeolitic sorption curves". Chem. Eng. Sci. 27, 417-23 (1972)
 55. Gerhart, E. "Kinetic instabilities in heterogeneously catalyzed reactions. I. Rate multiplicity with Langmuir-type kinetics". Chem. Eng. Sci. 33, 1255-61 (1978)
 56. Gerhart, E. "Kinetic instabilities in heterogeneously catalyzed reactions. II. Oscillatory instabilities with Langmuir-type kinetics". Chem. Eng. Sci. 33, 1263-8 (1978)
 57. Gibilaro, L. G.; DiFelice, R. y Waldram, S. P. "Generalized friction factor and drag coefficient correlations for fluid-particle interactions". Chem. Eng. Sci. 40 (10) 1817-23 (1985)
 58. Gilliland, E. R.; Baddour, R. F.; Perkinson, G. P. y Sladek, K. J. "Diffusion on surfaces. I. Effect of concentration on the diffusivity of physically adsorbed gases". I&EC Fund. 13 (2) 95-100 (1974)
 59. Gokarn, A. N. y Doraiswamy, L. K. "A model for solid-gas reactions". Chem. Eng. Sci. 26, 1521-33 (1971)
 60. Goodknight, R. C. y Fatt, I. "The diffusion time-lag in porous media with dead end pore volume". J. of Phys. Chem. 65, 1709-12 (1961)
 61. Greenkorn, R. A. y Kessler, D. P. "Dispersion in heterogeneous nonuniform anisotropic porous media". Ind. and Eng. Chemistry 61 (9) 14-32 (1969)
 62. Guin, J. A.; Kessler, D. P. y Greenkorn, R. A. "Average pore velocities in porous media". Phys. Fluid 14 (1) 181-2 (1971)
 63. Gupta, A. S. y Thodos, G. "Transitional behavior for the simultaneous mass and heat transfer of gases flowing through packed and distended beds of spheres". I&EC Fund. 3 (3) 218-20 (1964)

64. Hanusse, P. y Blanché, A. "A Monte Carlo method for large reaction-diffusion systems". J. of Chem. Phys. 74 (11) 6148-53 (1981)
65. Hari, N. W.; Bhakta, J. y Carbonell, R. G. "Longitudinal and lateral dispersion in packed beds: Effect of column length and particle size distribution". A. I. Ch. E. Journal 31 (2) 277-88 (1985)
66. Hartman, J. S.; Roberts, G. W. y Satterfield, C. N. "Effects of initial conditions on the steady-state activity of catalyst particles". I&EC Fund. 6 (1) 80-3 (1967)
67. Hartfield, B. Aris, R. "Communications on the theory of diffusion and reaction. IV. Combined effects of internal and external diffusion in the non-isothermal case". Chem. Eng. Sci. 24 1213-22 (1969)
68. Hegedus, L. L. y Caverksh, J. C. "Intrapellet diffusivities from integral reactor models and experiments". I&EC Fund. 16 (3) 356-61 (1977)
69. Henry, J. P.; Chennakesavan, B. y Smith, J. M. "Diffusion rates in porous catalysts". A. I. Ch. E. Journal 7(1) 10-2 (1961)
70. Hesse, D. "Multicomponent diffusion and chemical reaction of gases in porous catalysts. I. Ternary gasdiffusion in chemical reaction without volume change".
71. Hesse, D. "Multicomponent diffusion and chemical reaction of gases in porous catalysts. II. Ternary gasdiffusion and chemical reaction with volume change". Chem. Eng. Sci. 32, 427-44 (1977)
72. Hesse, D. y Köder, J. "Multicomponent diffusion in porous media". Chem. Eng. Sci. 28, 807-18 (1973)
73. Hicks, R. E. "Pressure drop in packed beds of spheres". I&EC Fund. 9 (3) 500-2 (1970)

74. Himmelblau, D. M. "Diffusion of dissolved gases in liquids". Chem. Rev. 64 527-50 (1964)
75. Hite, R. H. y Jackson, R. "The equations of diffusion and reaction in coarsely porous catalyst pellet with uniform and non-uniform surface composition". Chem. Eng. Sci. 30, 641-4 (1975)
76. Ho, F. G. y Strieder, W. "Asymptotic expansion of the porous medium, effective diffusion coefficient in the Knudsen number". J. of Chem. Phys. 70 (12) 5635-9 (1979)
77. Ho, F. G. y Strieder, W. "A mean free path theory of void diffusion in a porous medium with surface diffusion II. Numerical evaluation of the effective diffusivity for arbitrary Knudsen number". J. of Chem. Phys. 70 (12) 5635-9 (1979)
78. Hoegland, D. A. y Prud'homme, R. K. "Taylor-Aris dispersion arising from flow in a sinusoidal tube". A. I. Ch. E. Journal 31 (2) 236-44 (1985)
79. Horiguchi, Y.; Hudgins, R. R. y Silveston, P. L. "Effect of surface heterogeneity on surface diffusion in microporous solids". The Can. J. of Che. Eng. 49, 76-87 (1971)
80. Hougen, O. A. y Watson, K. M. "Solid catalyst and reaction rates". I&EC Fund. 35 (5) 529-41 (1943)
81. Hsiang, Tom Chu-Shao y Haynes Jr., Henry W. "Axial dispersion in small diameters beds of large, spherical particles". Chem. Eng. Sci. 32, 678-81 (1977)
82. Hsu, L. K. P. y Haynes, H. W. Jr. "Effective diffusivity by the gas chromatography technique. Analysis and application to measurement of diffusion of various hydrocarbons in zeolite NaY". A. I. Ch. E. Journal 27 (1) 81-90 (1981)
83. Huang, J. C.; Rothstein, O. y Morley, R. "Analytical solution for a first-order reactions in a packed bed with diffusion". A. I. Ch. E. Journal 30 (4) 660-2 (1982)

84. Hutchings, J. y Carberry, J. J. "The influence of surface on catalytic effectiveness and selectivity. The isothermal and non-isothermal cases". A. I. Ch. E. Journal 12 (1) 20-3 (1966)
85. Hwang, S. T. y Kemmeyer, K. "Gas flow and flow in commercial catalyst at pressure levels above atmospheric" I&EC Fun. 7 (4) 671-2 (1968)
86. Hwang, S. T. "Interaction energy in surface diffusion" A. I. Ch. E. Journal 27 (1) 81-90 (1981)
87. Ilavský, J.; Prunovská y Hlaváček, V. "Experimental observation of temperature gradients occurring in a single zeolite pellet". Chem. Eng. Sci. 35 2475-9 (1980)
88. John, V. T. y Varguese, P. "A bidisperse porosity approach to dilution in catalyst pellets with uniform distribution of active materials". A. I. Ch. E. Journal 32 (7) 1216-20 (1986)
89. Jury S. H. "Diffusion in tableted catalyst". The Can. J. of Chem. Eng. 55 538-43 (1977)
90. Kan, K. M. y Greenfield, P. E. "Multiple hydrodynamic states in cocurrent two-phases downflow through packed beds" I&EC Proc. and Des. Dev. 17 (4) 482-5 (1978)
91. Kao, H. S. P. y Satterfield, C. N. "Effectiveness factors for reversible reactions". I&EC Fun. 7 (4) 664-7 (1968)
92. Kärger, J. y Bulow, M. "Theoretical prediction of uptake behavior in adsorption kinetics of binary gas mixture using irreversible thermodynamics". Chem. Eng. Sci. 30 893-6 (1975)
93. Kärger, J.; Kocirik, M. y Zikanova, A. "Molecular transport through assemblages of microporous particles" J. of Coll. and Interf. Sci. 84 (1) 240-9 (1981)

94. Kärger, J.; Pfeifer, H.; Rauscher, M. y Walter, A. "Self diffusion of n-paraffins in NaX zeolite". J. of Chem. Soc. Faraday I 76, 717-37 (1980)
95. Kärger, J. y Ruthven, D. M. "Diffusion in zeolites". J. of the Chem. Soc. Faraday Trans. 77, 1485-96 (1981)
96. Kasten, P. R. y Amundson, N. R. "Analytical solution for simple systems in moving bed adsorbers". Ind. and Eng. Chemistry 44 (7) 1704-11 (1952)
97. Kawase, Y. y Ulbrecht, J. J. "A new approach for heat and mass transfer in granular beds based on the capillary model" I&EC Fund. 24, 115-6 (1985)
98. Kehoe, P. y Dutt, J. B. "Boundary layer effects on catalytic reactions with volume change". A. I. Ch. E. Journal 18 (1) 235-7 (1972)
99. Keiser, J. "Master equations, Langevin equations and the effect of diffusion on concentration fluctuations". J. of Chem. Phys. 67 (4) 1473-5 (1977)
100. King Jr., W. E. y Jones, W. S. "Noncatalytic fluid-solid reaction in an agitated slurry of polydisperse particles". Chem. Eng. Sci. 36 (11) 1841-8 (1981)
101. Kirk, A. D. "The range of validity of Graham's law". J. of Chem. Education 44 (12) 745-50 (1967)
102. Kostyukov, N. S. "The effect of a temperature gradient on diffusion in solids bodies". Soviet. Phys.-Solid St. 3 (10) 2157-8 (1962)
103. Kovenklioglu, S. y Delancey, G. B. "Catalytic effectiveness in sulfur dioxide oxidation". Chem. Eng. Sci. 34, 841-6 (1979)
104. Krishna, R. "Multicomponent gaseous diffusion in porous media in the transition region. A matrix method for calculation of steady-state transport rates". I&EC Fund. 16 (2) 228-32 (1977)

105. Kumar, S.; Upadhyay, S. N. y Mathur, V. K. "Low Reynolds number mass transfer in packed beds of cylindrical particles". I&EC Proc. Des. and Dev. 16 (1) 1-7 (1977)
106. Kunzru, D. "Single-pellet reactor for bidisperse porous catalysts". A. I. Ch. E. Journal 30 (4) 646-8 (1984)
107. Larkins, R. P.; Whitte, R. R. y Jeffrey, D. W. "Two phase concurrent flow in packed beds". A. I. Ch. E. Journal 7 (2) 231-9 (1961)
108. Lee, A. K. K. y Basndjian, D. "A molecular approach to the calculation of gas adsorption isotherms on molecular sieves: Noble gases on type 4A and 5A zeolites". The Can. J. of Chem. Eng. 48, 682-91 (1970)
109. Lee, H. H. "Effectiveness factors for solid-catalyzed gas-solid reactions". Chem. Eng. Sci. 34, 5-9 (1979)
110. Lee, H. H. "Generalized effectiveness factor for pellets with nonuniform activity distribution: Asymptotic region of strong diffusion effect". Chem. Eng. Sci. 36 (12) 1921-5 (1981)
111. Lee, J. C. M. y Luss, D. "Maximum temperature rise inside catalyst pellets". I&EC Fund. 8 (3) 596-7 (1969)
112. Lee, L. K. "The kinetics of sorption in a biporous adsorbent particle". A. I. Ch. E. Journal 24 (3) 531-3 (1978)
113. Lee, L. K. y Ruthven, D. M. "Kinetics of sorption in bi-porous molecular sieves. I. Mathematical models for systems with rectangular equilibrium isotherm". The Can. J. of Chem. Eng. 57, 65-70 (1979)
114. Lee, N. y Dikler, A. E. "A stochastic model for turbulent diffusion". Chem. Eng. Sci. 33, 1169-78 (1978)
115. Lehner, F. K. "On the validity of Fick's law for transient diffusion"

- through a porous medium". Chem. Eng. Sci. 34, 821-5 (1979)
116. Leva, M. "Fluid flow through packed beds". Chem. Eng. May, 115-7 (1949)
117. Ma, Y. H. y Lee, T. Y. "Transient diffusion in solids with a bipore distribution". A. I. Ch. E. Journal 22 (1) 147-52 (1976)
118. Marivoet, J. ; Teodoroiu, P. y Wajc, S. J. "Porosity, velocity and temperature profiles in cylindrical packed beds". Chem. Eng. Sci. 29, 1836-40 (1974)
119. Massamne, S. y Smith, J. M. "Transient mass transfer in a fixed bed". I&EC Fund. 3 (2) 179-81 (1964)
120. McQuine, L. K. y Wilhelm, R. H. "Mass and momentum transfer in solid-liquid system". Ind. and Eng. Chemistry 41 (6) 1124-34 (1949)
121. Metha, B. N. y Aris, R. "Communications on the theory of diffusion and reaction. VII. The isothermal pth. order reaction". Chem. Eng. Sci. 26, 1699-712 (1971)
122. Miller, F. W. y Dean, H. A. "An experimental study of nonisothermal effectiveness factors in a porous catalyst". A. I. Ch. E. Journal 13 (1) 45-51 (1967)
123. Miyauchi, T.; Kataoka, H. y Kikuchi, T. "Gas film coefficient of transfer in low Peclet number region for sphere packed beds". Chem. Eng. Sci. 31, 9-13 (1976)
124. Miyauchi, T. y Kikuchi, T. "Axial dispersion in packed beds". Chem. Eng. Sci. 30, 343-8 (1975)
125. Moranville, M. B.; Kessler, D. P. y Greenkorn, R. A. "Directional dispersion coefficients in anisotropic porous media". I&EC Fund. 16 (3) 327-32 (1977)
126. Morsl, B. I.; Midoux, N. y Charpentier, J. C. "Flow patterns and some

- holdup experimental data in trickle bed reactors for foaming, nonfoaming and viscous organic liquids". A. I. ch. E. Journal 24 (2) 357-60 (1978)
127. Morsi, H. I.; Midoux, N. ; Dolanay, G. B.; Storck, A. y Charpentier, J. C. "Hydrodynamics and gas-liquid-solid interfacial parameters of co-current downward two phase flow in trickle bed reactors". Chem. Eng. Commun. 25, 267-93 (1984)
128. Murakami, Y.; Kobayashi, T.; Hattori, T. y Masuda, M. "Effect of intraparticle diffusion on catalyst fouling". I&EC Fund. 7 (4) 599-605 (1968)
129. Nakano, Y. y Evans, J. W. "Monte Carlo simulation of diffusion of gases in a porous solid: Calculations for a new class of solids". J. of Chem. Phys. 75 (5) 2568-72 (1983)
130. Neomi, P. "Steady-state transport in diluted catalysts". A. I. Ch. E. Journal 28, 747-51 (1982)
131. Neretnieks, I. "Analysis of some adsorption experiments with activated carbon". Chem. Eng. Sci. 31, 1029-35 (1976)
132. Nir, A. y Pisman, L. M. "Simultaneous intraparticle forced convection, diffusion and reaction in a porous catalyst". Chem. Eng. Sci. 32, 35-41 (1977)
133. Paine, M. A.; Carbonell, R. G. y Whitaker, S. "Dispersion in pulsed systems. I. Heterogeneous reaction and reversible adsorption in capillary tubes". Chem. Eng. Sci. 38 (11) 1781-93 (1983)
134. Paniego, A. R. y Guil, J. M. "Adsorption of paraffins on a silica gel. Correlation of equilibrium data". J. of Coll. and Interf. Sci. 57 (1) 166-74 (1976)
135. Patel, P. V. y Butt, J. B. "multicomponent diffusion in porous catalysts". I&EC Proc. Des. and Dev. 14 (3) 298-304 (1975)

136. Patnaik, P. R. "Uniqueness of steady state for an m th order reaction in a non-isothermal pellet with variable transport coefficient". *Chem. Eng. Sci.* 40 (10) 1980-3 (1985)
137. Perlmutter, D. D. "Modification of Petersen's model for porous solids". *A. I. Ch. E. Journal* 31 (2) 343-5 (1985)
138. Petersen, E. E. "Diffusion in a pore of varying cross-section". *A.I.Ch.E. Journal* 4 (3) 343-5 (1958)
139. Petricic, L. J. y Thodos, G. "Mass transfer in the flow of gases through packed beds. Low Reynolds number region". *I&EC Fund.* 7 (2) 274-80 (1968)
140. Pfeffer, R. "Heat and mass transport in multiparticle systems". *I&EC Fund.* 3 (4) 380-3 (1964)
141. Ponzi, M.; Papa, J.; Rivarola, J. B. P. y Zgrablich, G. "On the surface diffusion of adsorbable gases through porous media". *A. I. Ch. E. Journal* 23 (3) 347-52 (1977)
142. Ramachandran, P. A. y Smith, J. M. "A single pore model for gas-solid noncatalytic reactions". *A. I. Ch. E. Journal* 23 (3) 353-61 (1977)
143. Rao, M. R. y Smith, J. M. "Diffusion and reaction in porous glass". *A. I. Ch. E. Journal* 10 (3) 293-7 (1964)
144. Rao, Y. K. y Chuang, Y. K. "A physico-chemical model for reactions between particle solids occurring through gaseous intermediates. II. General solutions". *Chem. Eng. Sci.* 29, 1933-8 (1974)
145. Rasmuson, A. "Exact solution of a model for diffusion in particles and longitudinal dispersion in packed beds: Numerical evaluation". *A. I. Ch. E. Journal* 31 (3) 518-9 (1985)
146. Rasmuson, A. y Neretnieks, I. "Exact solution of a model for diffusion in particles and longitudinal dispersion in packed beds". *A. I. Ch. E. Journal* 26 (4) 686-90 (1980)

147. Reiss, L. P. "Co-current gas-liquid contacting in packed columns". I&EC Proc. Des. and Dev. 6(4) 486-98 (1967)
148. Reyes, S. y Jensen K. F. "Estimation of effective transport coefficients in porous solid based on percolation concepts". Chem. Eng. Sci. 40 (9) 1723-34 (1965)
149. Roberts, G. W. y Satterfield C. N. "Effectiveness factor for porous catalysts. Langmuir-Hinshelwood Kinetic expression". I&EC Fund. 4 (3) 288-301 (1965)
150. Roemer, G.; Darnoff, J. S. y Smith J. M. "Diffusion in packed beds at low flow rates". I&EC Fund. 1 (4) 286-7 (1962)
151. Rosen, J. B. "General numerical solution for solution for solid diffusion in fixed beds". I&EC 46 (8) 1590-4 (1954)
152. Ross, L. W. "Diffusion-controlled rate mechanism in gas-solid reaction system" A. I. Ch. E. Journal 15 (1) 136-7 (1969)
153. Ross, S. M. "Theoretical model of the boundary condition at a fluid-porous interface". A. I. Ch. E. Journal 29 (5) 840-53 (1983)
154. Ruckenstein, E.; Vaidyanathan, A. S. y Youngquist, G. R. "Sorption by solid with bidisperse pore structures". Chem. Eng. Sci. 26 1305-18 (1971)
155. Ruthven, D. M.; Carg, D. R. y Crawford, R. M. "The performance of molecular sieve adsorption columns: non-isothermal systems". Chem. Eng. Sci. 30 803-10 (1975)
156. Ruthven, D. M. y Doetsch, I. H. "Diffusion of hidrocarbons in 13X zeolite" A. I. Ch. E. Journal 22 (5) 882-6 (1976)
157. Ruthven, D. M. y Kumar, R. "A chromatographic study of the diffusion of N_2 , CH_4 and binary Cl_4 - N_2 mixtures in 4A molecular sieve". Can. J. Chem. Eng. 57 342-8 1979

158. Ruthven, D. M.; Lee, L. K. y Yucel H. "Kinetics of non-isothermal sorption in molecular sieve crystals". A. I. Ch. E. Journal 26 (1) 16-23 (1980)
159. Sampath, B. S.; Ramchandran, P. A. y Hughes, R. "Modelling of non-catalytic gas-solid reactions I. Transient analysis of the particle-pellet model". Chem. Eng. Sci. 30 125-34 (1975)
160. Sampath B. S.; Ramchandran, P. A. y Hughes, R. "Modelling of non-catalytic gas-solid reactions. II. Transient simulation of a packed bed reactor". Chem. Eng. Sci. 30, 135-143 (1975)
161. Sater, V.E. y Levenspiel O. "Two phase flow in packed beds". I&EC Fund. 5 (1) 86-92 (1966)
162. Satterfield C. N. y Cadle . "Diffusion in commercially manufactured pelleted catalysts". I&EC Proc. Des. Dev. 7 (2) 256-60 (1968)
163. Satterfield C. N. y Cheny C. S. "Liquid counterdiffusion of selected aromatic and naphthenic hydrocarbons in type Y zeolites". A. I. Ch. E. Journal 18 (4) 724-8 (1972)
164. Satterfield C. N. "Trickle bed reactors" (Journal Review) A. I. Ch. E. Journal 21 (2) 209-28 (1975)
165. Schumacher W. J. y York R. "Separation of hidrocarbons in fixed beds of molecular sieves". I&EC Proc. Des. Dev. 6 (3) 321-7 (1967)
166. Schwartz C. y Smith J. M. "Flow distribution in packed beds". I&EC 45 (6) 1209-18 (1953)
167. Scott D. S. y Dullien F. A. L. "Diffusion of ideal gases in capillaries and porous solids". A. I. Ch. E. Journal 8 (1) 113-7 (1962)
168. Scott D. Lee W. Papa J. "The measurement of transport coefficient in gas-solid heterogeneous reactions". Chem. Eng. Sci. 29 2155-67 (1974)

169. Sredalman, L. H. "A kinetic theory of catalysis and mass transfer in a cylinder". A. I. Ch. E. Journal, 14 (4) 599-605 (1968)
170. Skull C. G. "The determination of pore size distribution from gas adsorption data". J. Amer. Chem. Soc. 70 1405-10 (1948)
171. Sicar S. y Myers A. L. "Characteristic adsorption isotherm for adsorption of vapours on heterogeneous adsorbent". A. I. Ch. E. Journal 32 (4) 650-6 (1986)
172. Sitarski M. y Popielawski J. "On the kinetic theory of diffusion, self-diffu and thermal-diffusion in adsorbed gases". Molec Phys. 19 (5) 741-3 (1970)
173. Sladek K. J.; Gilliland, E. R. y Baddour, R. F. "Diffusion on surfaces. II. Correlation of diffusivities of physically and chemically adsorbed species". I&EC Fund. 13 (2) 100-5 (1974)
174. Smith, D. M. "Knudsen diffusion in constricted pores: Monte Carlo simulations". A. I. Ch. E. Journal 32 (2) 329-31 (1986)
175. Smith, D. M. "Restricted diffusion through pores with periodic constrictions". A. I. Ch. E. Journal 32 (6) 1039-42 (1986)
176. Soldbrig, C. W. y Gidaspow D. "Convective diffusion in a parallel plate duct with one catalytic wall-laminar flow- first order reaction. Part I. Analytical". Can. J. Chem. Eng. 45 35-9 (1967)
177. Sorensen, J. P. y Stewart, W. E. "Collocation analysis of multicomponent diffusion and reactions in porous catalysts". Chem. Eng. Sci. 37 (7) 1103-14 (1982)
178. Specchia P. y Baldi G. "Pressure drop an liquid holdup for two phase concurrent flow in packed beds". Chem. Eng. Sci. 32 515-23 (1977)
179. Spiegler, K. S. "Diffusion of gases across porous media". I&EC Fund.

- 5 (4) 529-32 (1966)
180. Stahel, E. P. y Geankoplis, C. J. "Axial diffusion and pressure drop of liquids in porous media". A. I. Ch. E. Journal 10 (2) 174-9 (1964)
181. Sterret J.S. y Brown L.F. "The application of theoretical diffusion models in the presence of a catalytic reaction". A. I. Ch. E. Journal 14 (5) 696-702 (1968)
182. Stewart, W. E. "Invariant solutions for steady diffusion and reaction in permeable catalysts". Chem. Eng. Sci. 33 547-53 (1978)
183. Su, J. L. y Perlmutter D.D. "Porosity effects on catalytic char oxidation I." A catalyst deposition model". A. I. Ch. E. Journal 31 (6) 957-64 (1985)
184. Ibid 965-972
185. Ibid 973-981
186. Subramanian, R. S. y Berhe, S. "Unsteady convective diffusion in an annular catalytic reactor" Chem. Eng. Sci. 31 1005-17 (1976)
187. Susuki, M.; Yagi, A.; Watanabe, T. y Oshima, T. "Estimation of the void fraction in a bed randomly packed with particles of three sizes". Int. Chem. Eng. 26 (3) 491-8 (1986)
188. Sweeney, D. E. "A correlation for pressure drop in two-phase cocurrent flow in packed beds". A. I. Ch. E. 13 (4) 663-69 (1967)
189. Talmor, J. E. "Two-phase downflow through catalyst beds" A.I.Ch.E. Journal 23 (6) 868-78 (1977)
190. Tamon, H.; Ogasaki, M. y Toei, R. "Prediction of surface flow coefficient of adsorbed gases on porous media". A. I. Ch. E. Journal 31 (6) 965-72 (1985)

191. Tartarelli, R. y Capavani, M. "Zeroth-order reactions in heterogeneous catalysis". A. I. Ch. E. Journal 17 (1) 246-8 (1971)
192. Tinkler, J. D. y Metzner, A. B. "Nonisothermal catalysts" I&EC 5 (8) 663-8 (1961)
193. Toor, H. L. "Solution of the linearized equations of multicomponent mass transfer: I. ". A. I. Ch. E. Journal 10 (4) 448-55 (1964)
194. Ibid 460-5
195. Toth, J. "A uniform interpretation of gas/solid adsorption". J. of Coll. and Interf. Sci. 79 (1) 85-95 (1981)
196. Trejo Lugo, J. C. y Gutiérrez Acosta, T. "Empleo de modelos matemáticos para la simulación de pruebas de trazado en medios porosos". Ingeniería Petrolera Nov. 33-45 (1981)
197. Turner, J. C. R. "On the formulation of the diffusion coefficient in isothermal binary systems". Chem. Eng. Sci. 30 151-4 (1975)
198. Van Deemter, J. J. "Heat and mass transport in fixed catalyst bed during regeneration". I&EC 45 (6) 1227-32 (1953)
199. Varghese P. y Vanna A. "Catalytic reactions in transport-line reactors". Chem. Eng. Sci. 34 337-43 (1979)
200. Vavlitis, A. P.; Ruthven D. M. y Loughlin, K. F. "Sorption de n-octane, and n-decane in 5-A zeolite crystals". J. of Coll. and Interf. Sci. 84 (2) 526-31 (1981)
201. Volkov, S. A.; Reznikov V. I.; Khalilov, Zel'vensky y Sakodinsky. "Nonuniformity of packed beds an its influence on longitudinal dispersion". Chem. Eng. Sci. 41 (2) 389-97 (1986)

202. Vuuren, D. S.; Stander, C. M. y Glasser, D. "Liquid-phase diffusion and adsorption of pyridine in porous silica-alumina pellets" *A. I. Ch. E. Journal* 30 (4) 593-9 (1984)
203. Wakao, N. y Smith, J. M. "Diffusion and reaction in porous catalyst". *I&EC Fundam.* 3 (2) 123-7 (1964)
204. Wakao, N. "Pore structure and diffusion". *Adv. Chem. Ser.* 133 281-8 (1974)
205. Wakao, N. "Particle to fluid transfer coefficients and fluid diffusivities at low flow rate in packed beds". *Chem. Eng. Sci.* 31 1115-22 (1976)
206. Wakao, N.; Kaguei, S. y Nagai, H. "Effective diffusion coefficients for fluid species reacting with first order kinetics in packed bed reactor and discussion on evaluation of catalyst effectiveness factor". *Chem. Eng. Sci.* 33 183-7 (1978)
207. Wakao, N. y Funazkri, T. "Effect of fluid dispersion coefficients on particle to fluid mass transfer coefficients in packed beds". *Chem. Eng. Sci.* 33 1375-84 (1978)
208. Wang, C. T. y Smith, J. M. "Tortuosity factors for diffusion in catalyst pellets" 29 (1) 132-5 (1983)
209. Weekman, V. W. Jr. y Myers, J. E. "Fluid-flow characteristics of concurrent gas-liquid flow in packed beds". *A. I. Ch. E. Journal* 10 (6) 951-7 (1964)
210. Weekman, V. W. Jr. y Corring, R. L. "Influence of volume change on gas-phase reaction in porous catalysts". *J. of Catalysis* 4 260-70 (1965)
211. Weekman, V. W. Jr. "Combined effect of volume change and internal heat and mass transfer on gas-phase reactions in porous catalysts". *J. of Catalysis* 5 44-54 (1966)
212. Weisz, P. B. y Prater, C. D. "Interpretation of measurements in experimental catalysis". *Advan. Catalysis* 6 143-96 (1954)

212. Wendt, J. O. L.; Martinez, C. H.; Lilley, D. G. y Corley T. L. "Numerical solution of state boundary valued problems in kinetics and diffusion". Chem. Eng. Sci. 34 527-37 (1979)
213. Wheeler, A. "Reaction rates and selectivity in catalyst pores". Advan. Catalysis 3 249-327 (1951)
214. Wheeler, J. M. y Middlemm, S. "Machine computation of transients in fixed beds with intraparticle diffusion and nonlinear kinetics". I&EC Fund. 9 (4) 624-7 (1970)
215. Whitaker, S. "Diffusion and dispersion in porous media" A. I. Ch. E. Journal 13 (3) 420-7 (1967)
216. Whitaker, S. "Toward a diffusion theory of drying". I&EC Fund. 16 (4) 408-14 (1977)
217. Williamson, J. E.; Buzair, K. E. y Geankoplis C.J. "Liquid-phase mass transfer at low Reynolds numbers". I&EC Fund. 2 126-9 (1963)
218. Wilson, E. J. y Geankoplis, C. J. "liquid mass transfer at very low Reynolds numbers in packed beds". I&EC Fundam. 5 (1) 9-14 (1966)
219. Witmer, G. S.; Balakotaiah, V. y Luss, D. "Multiplicity features of distributed systems. I. Langmuir-Hinshelwood reaction in a porous catalyst". Chem. Eng. Sci. 41 (1) 179-86 (1986)
220. Wong, R. L. y Denny, V. E. "Diffusion, flow and heterogeneous reaction of ternary mixtures in porous catalytic media". Chem. Eng. Sci. 30 709-16 (1975)
221. Wu, Y. T.; Zukian V. y Graves D. J. "Diffusion and reversible reaction in a sphere : A numerical study using $I_{M,N}$ approximants". Chem. Eng. Sci. 31 153-62 (1976)

222. Yoon, P. y Thodos, G. "Mass transfer in the flow of gases through shallow fluidized beds". Chem. Eng. Sci. 27 1549-54 (1972).
223. Youngquist, G. R. "Diffusion and flow of gases in porous solids" I&EC 62 (8) 52-63 (1970)
224. Yucel, H. y Ruthven, D. M. "Diffusion in 4A zeolite" J. C. S. Faraday I 76 60-70 (1980)
225. Ibid 71-83
226. Yucel, H. y Ruthven, D.M. "Diffusion of CO₂ in 4A and 5A Zeolites" J. of Coll. and Interf. Sci. 74 (1) 186-95 (1980)

Libros

1. Aris R. "Elementary chemical reactor theory ". Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs. N.J. 1969.
2. Bird R. B., Stewart W.E. y Lightfoot E.N. "Fenómenos de transporte ". Reverté S.A., España, 1980.
3. Butt J.B. "Reaction kinetics and reactor design " Prentice Hall International Series, 1980.
4. Crank J. " The mathematics of diffusion " Second edition. Clarendon Press Oxford, 1975.
5. Davies M.E. " Numerical methods and modeling for chemical engineers "
6. Y. A. Guerasimov et al. " Curso de química física ". Segunda ed. MIR, Moscú, 1977.
7. Satterfield C.N. y Sherwood T.K. " The role of diffusion in catalysis ". Addison-Wesley Publishing Co. Inc. Series in chemical engineering, 1963.

8. Satterfield C.N. " Mass transfer in heterogeneous catalysis ". Robert E. Krieger Publishing Co. Malabar Florida, 1981.
9. Sharma M.M. y Doraiswamy L.K. " Heterogeneous reactions ". Vol. I Gas solid reactions. John Wiley, 1985.
10. Sherwood T.K., Pigford R.L. y Wilke Ch. R. " Mass transfer ". Mc Graw-Hill Kogakusha, chemical engineering series international student edition, 1975.
11. Smith J. M. " Ingeniería de la cinética química ". Segunda. C.E.C.S.A.,1982.
12. Treybal R.E. " Operaciones de transferencia de masa ".Segunda Mc Graw-Hill 1981.
13. Welty J.R., Wicks C.E. y Wilson R.E. " Fundamentos de transferencia de momentum calor y masa ". LIMSA, México, 1982.