

22
2ej'



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES

"ZARAGOZA"

**"ANALISIS COMPARATIVO DE METODOS DE CALCULO
DE COEFICIENTES DE DIFUSION DE MEZCLAS
NOELECTROLITICAS"**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
JUAN MANUEL RAMIREZ SOLIS

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

INDICE

LISTA DE TABLAS	(iii)
LISTA DE FIGURAS	(iv)
1.- INTRODUCCION Y OBJETIVOS	(1)
2.- GENERALIDADES	(4)
2.1. DIFUSION MOLECULAR	(4)
2.2. LEY DE FICK	(8)
3.- TEORIAS DE DIFUSION	(12)
3.1. TEORIAS DE DIFUSION DE GASES	(13)
3.1.1. TEORIA CINETICA	(13)
3.1.2. TEORIA DE CHAPMAN-ENSKOG	(18)
3.2. TEORIAS DE DIFUSION DE LIQUIDOS	(23)
3.2.1. TEORIA HIDRODINAMICA (STOKES-EINSTEIN)	(23)
3.2.2. TEORIA DE EYRING	(26)
4.- METODOS DE CALCULO DE COEFICIENTES DE DIFUSION	(29)
4.1. METODOS DE COEFICIENTES DE DIFUSION DE GASES	(29)
4.1.1. METODO DE J.C. SLATTERY Y R.B. BIRD	(29)
4.1.2. METODO DE HIRSCHFELDER, BIRD Y SPOTZ	(31)
4.1.3. METODO DE FULLER, SCHEITLER Y GIDDINGS	(33)
4.1.4. METODO DE LEONARD F. STIEL Y GEORGE T	(34)
4.1.5. METODO DE E. A. MASON Y L. MONCHICK	(37)
4.1.6. METODO DE AYDING AKGERMAN Y J. L. GAINER ...	(38)
4.2. METODOS DE COEFICIENTES DE DIFUSION PARA LIQUIDOS ..	(40)
4.2.1. METODO DE DARKEN	(40)
4.2.2. METODO DE HARTLEY Y CRANK'S	(42)
4.2.3. METODO DE WILKE Y CHANG	(45)
4.2.4. METODO DE SCHEIBEL	(47)
4.2.5. METODO DE OHTMER Y THAKAR	(48)

4.2.6.	METODO DE KING, HSUEH Y MAO	(50)
4.2.7.	METODO DE REDDY Y DORAISWAMY	(51)
4.2.8.	METODO DE LUSIS Y RATCLIFF	(52)
5.-	ANALISIS DE METODOS	(58)
5.1.	MEZCLAS BINARIAS GASEOSAS	(58)
5.2.	MEZCLAS BINARIAS LIQUIDAS	(59)
6.-	DIAGRAMA DE FLUJO	(62)
7.-	ANALISIS DE RESULTADOS	(66)
7.1.	PARA GASES	(66)
7.2.	PARA LIQUIDOS	(74)
8.-	CONCLUSIONES	(92)
9.-	BIBLIOGRAFIA	(96)

LISTA DE TABLAS

- 1.- COSTO DE ERRORES DE DATOS DE PROPIEDADES DE TRANSPORTE.....(14)
- 2.- PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE GASES PARA EL SISTEMA METANO-HEXANO.....(66)
- 3.- PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE GASES PARA EL SISTEMA ARGON-OXIGENO.....(68)
- 4.- PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE GASES PARA EL SISTEMA HIDROGENO-METANO.....(70)
- 5.- PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE GASES PARA EL SISTEMA HIDROGENO-AMONIACO.....(72)
- 6.- PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE LIQUIDOS PARA EL SISTEMA TETRACLORURO DE CARBONO-BENCENO.....(74)
- 7.- PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE LIQUIDOS PARA EL SISTEMA ETANOL-TOLUENO.....(76)
- 8.- PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE LIQUIDOS PARA EL SISTEMA AGUA-ETANOL.....(78)
- 9.- PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE LIQUIDOS PARA EL SISTEMA ETANOL-AGUA.....(80)
- 10.- PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE GASES LIQUIDOS PARA EL SISTEMA DIOXIDO DE CARBONO-AGUA.....(82)
- 11.- PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE GASES LIQUIDOS PARA EL SISTEMA NITROGENO-AGUA.....(84)
- 12.- PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE GASES LIQUIDOS PARA EL SISTEMA METANO-AGUA.....(86)
- 13.- PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE GASES LIQUIDOS PARA EL SISTEMA ETANO-AGUA.....(88)
- 14.- PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE GASES LIQUIDOS PARA EL SISTEMA DIOXIDO DE CARBONO-ETANOL.....(90)

LISTA DE FIGURAS

- 1.- DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROGRAMA DE COMPUTO(63)
- 2.- GRAFICA DE LOS RESULTADOS PARA EL SISTEMA METANO-HEXANO(67)
- 3.- GRAFICA DE LOS RESULTADOS PARA EL SISTEMA ARGON-OXIGENO(69)
- 4.- GRAFICA DE LOS RESULTADOS PARA EL SISTEMA HIDROGENO-METANO .(71)
- 5.- GRAFICA DE LOS RESULTADOS PARA EL SISTEMA HIDROGENO-AMONIACO(73)
- 6.- GRAFICA DE LOS RESULTADOS PARA EL SISTEMA TETRACLORURO DE---
CARBONO-BENCENO(75)
- 7.- GRAFICA DE LOS RESULTADOS PARA EL SISTEMA ETANOL-TOLUENO ... (77)
- 8.- GRAFICA DE LOS RESULTADOS PARA EL SISTEMA AGUA-ETANOL(79)
- 9.- GRAFICA DE LOS RESULTADOS PARA EL SISTEMA ETANOL-AGUA(81)
- 10.- GRAFICA DE LOS RESULTADOS PARA EL SISTEMA DIOXIDO DE CARBONO
- AGUA(83)
- 11.- GRAFICA DE LOS RESULTADOS PARA EL SISTEMA NITROGENO-AGUA ... (85)
- 12.- GRAFICA DE LOS RESULTADOS PARA EL SISTEMA METANO-AGUA(87)
- 13.- GRAFICA DE LOS RESULTADOS PARA EL SISTEMA ETANO-AGUA(89)
- 14.- GRAFICA DE LOS RESULTADOS PARA EL SISTEMA DIOXIDO DE CARBONO
- ETANOL(91)

1.- INTRODUCCION.

Dentro de la Ingeniería Química así como en algunas ramas de la ciencia el conocimiento de las propiedades de la transferencia de masa es muy importante.

El término Transferencia de Masa, se refiere al movimiento de las moléculas o elementos de un fluido, causado por algún potencial o alguna fuerza de movimiento.

La Transferencia de Masa involucra desde soluciones, combinaciones o reacciones químicas a nivel laboratorios de enseñanza, investigación-hasta reactores químicos industriales, sistemas biológicos, etc.; utilizando uno, dos o más componentes, así como también, combinaciones de una o más fases.

Es por eso, que dentro de la Ingeniería Química, el conocimiento de las propiedades de transporte así como, el de las propiedades termodinámicas, es básico para el diseño y evaluación de los procesos químicos.

En el diseño y desarrollo de procesos, es necesario contar con métodos de cálculo que permitan predecir el comportamiento físico y termodinámico de los fluidos que son manejados para el diseño en una forma adecuada de los equipos e instalaciones necesarias.

La transferencia de masa en general, se presenta de varias formas; -- desde la difusión molecular, hasta la difusión en flujo laminar y flujo turbulento, en combinaciones desde compuestos puros, hasta mezclas de ellos, en una o varias fases.

En la predicción de las propiedades de transporte, como en las propiedades termodinámicas, se utiliza gran parte del tiempo necesario para la simulación de los procesos químicos, en donde para el cual, se requiere de un número determinado de evaluaciones en la selección de alternativas para la determinación de las condiciones de diseño y debido a la falta de disponibilidad de datos de las propiedades de la mayoría de los compuestos en la simulación de procesos, es necesario -- definir a los compuestos presentes en el proceso en términos de sus propiedades físicas.

Creando con ésto, la necesidad de contar por un lado, de un banco de datos de propiedades físicas, que puedan ser utilizados para las diferentes correlaciones de predicción de las propiedades termodinámicas y de transporte. Y por el otro lado, de estudios que engloben las diferentes correlaciones o métodos empíricos y semiempíricos existentes para la predicción de dichas propiedades.

Ya que sabemos de la gran diversificación de componentes en la naturaleza, en éste trabajo, nos centraremos en el estudio de componentes no electrolitos y en el cálculo de coeficientes de difusión de mezclas binarias. Por lo que los objetivos del presente trabajo son :

- a).- Analizar las diferentes teorías existentes para la predicción de los Coeficientes de Difusión, en sistemas líquido, gaseoso y combinaciones de ambos a diferentes condiciones de presión y -- temperatura.
- b).- Determinar cuál método, empírico o semiempírico, es el más adecuado para las diferentes fases.

- c).- Realizar un programa de computo, en el cual, a partir de algunas propiedades físicas, se calcularan los coeficientes de difusión de las correlaciones mencionadas.

2.- GENERALIDADES

2.1.- DIFUSION MOLECULAR

El concepto de la palabra difusión, se refiere a un transporte de materia dentro de una fase simple, en ausencia de mezclado.

La difusión molecular ocurre como resultado de gradientes de concentración, temperatura, presión, por medios eléctricos externos o por cualquier otro tipo de potencial aplicado a la mezcla. Por lo que, se les conoce como (6) : Difusión de Presión, cuando el movimiento de una sustancia A en un sistema A y B, se debe a la existencia de un gradiente de presión. Se le llama Difusión Térmica, cuando el movimiento de A, se produce merced a un gradiente de temperatura. Se le conoce como difusión Forzada, cuando el movimiento de A, se debe a una desigualdad de las fuerzas externas que actúan sobre A y B. Y se le conoce como Difusión Ordinaria, cuando el movimiento o difusión de A, es ocasionado por la existencia de un gradiente de concentración de A en la mezcla. Para los fines de éste estudio, tomaremos en cuenta a éste último tipo de difusión para su análisis y discusión.

La difusión es más compleja que el flujo viscoso o la conducción de calor, debido a la necesidad de tener que operar con mezclas. En una mezcla que se difunde, las velocidades de los componentes individuales son distintas y existen varios métodos adecuados para promediar las velocidades de los componentes con el fin de obtener la velocidad local de la mezcla. La elección de ésta velocidad local es necesaria para poder definir las velocidades de difusión.

La concentración de las especies, en un sistema de varios componentes

puede expresarse de diversas formas (6) :

--- Concentración de Masa, ρ_i , que es la masa de la especie i por --
unidad de volumen de la solución. [=] g / cm³.

--- Concentración Molar, $c_i = \rho_i / M_i$ (2.1)
Que es el número de moles de la especie i por unidad de volumen -
de la solución. [=] g-mol / cm³.

--- Fracción de Masa, $w_i = \rho_i / \rho$ (2.2)
Que es la concentración de masa de la especie i dividida por la -
densidad total de la solución.

--- Fracción Molar, $x_i = c_i / c$ (2.3)
Que es la concentración molar de la especie i dividida por la --
densidad molar total de la solución.

En una mezcla que se difunde, las distintas especies químicas se mueven con velocidades diferentes. Llamemos v_i a la velocidad de la especie i con respecto a ejes coordenados estacionarios (6), por lo tanto La Velocidad Media de Masa para una mezcla de n componentes se define como :

$$v = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i v_i}{\sum_{i=1}^n \rho_i} \dots\dots\dots (2.4)$$

Donde ρv , es la velocidad local con que la masa atraviesa una sección colocada perpendicularmente a la velocidad v .

De igual manera, se define La Velocidad Media Molar Local v^* :

$$v^* = \frac{\sum_{i=1}^n c_i v_i}{\sum_{i=1}^n c_i} \dots\dots\dots (2.5)$$

Donde v^* , es la velocidad local con la que las moles atraviesan una sección colocada perpendicularmente a la velocidad v^* .

En sistemas de flujo, generalmente, tiene más interés la velocidad de una determinada especie con respecto a v ó v^* , que con respecto a un eje de coordenadas estacionario y con éste propósito se definen -- las velocidades de difusión (6) :

$$v_i - v = \text{velocidad de difusión de } i \text{ con respecto a } v \dots (2.6)$$

$$v_i - v^* = \text{velocidad de difusión de } i \text{ con respecto a } v^* \dots (2.7)$$

Estas velocidades de difusión representan el movimiento del componente i con relación al movimiento local de la corriente del fluido.

Las densidades de flujo de Masa y Molar, se definen a partir de las-- velocidades y concentraciones arriba citadas. La densidad de flujo de masa (o molar), de la especie i es una magnitud vectorial que representa la masa (o moles), de la especie i que cruzan la unidad de -- área por unidad de tiempo. El movimiento puede estar referido a unas-- coordenadas estacionarias, a la velocidad media molar local v^* ó a la velocidad media másica v . Por lo que, las densidades de flujo de masa y molar relativas a coordenadas estacionarias son :

$$n_i = \rho_i v_i \quad \text{de masa} \quad \dots\dots\dots (2.8)$$

$$N_i = c_i v_i \quad \text{Molar} \quad \dots\dots\dots (2.9)$$

Las densidades de flujo de masa y molar relativas a la velocidad media másica v , son :

$$j_i = \rho_i (v_i - v) \quad \text{de masa} \quad \dots\dots\dots (2.10)$$

$$J_i = c_i (v_i - v) \quad \text{Molar} \quad \dots\dots\dots (2.11)$$

Y las densidades de flujo de masa y molar relativas a la velocidad media molar v^* , son :

$$j_i^* = \rho_i (v_i - v^*) \quad \text{de masa} \quad \dots\dots\dots (2.12)$$

$$J_i^* = c_i (v_i - v^*) \quad \text{Molar} \quad \dots\dots\dots (2.13)$$

Las unidades que tiene la densidad de flujo de masa son :

$$n_i [=] j_i [=] j_i^* [=] \text{g cm}^{-2} \text{seg}^{-1}$$

Y las unidades que tiene la densidad de flujo molar son :

$$N_i [=] J_i [=] J_i^* [=] \text{g-mol cm}^{-2} \text{seg}^{-1}$$

Dado que los flujos de difusión pueden ser representados en diferentes planos de referencia, es necesario que para la obtención de una defini

ción de los coeficientes de difusión, se defina el plano de referencia a usar. El plano de referencia más comunmente utilizado en la ingeniería Química, es el plano de flujo molar no neto y el plano del volumen de flujo no neto, que son los planos normalmente usados para definir los coeficientes de difusión en una mezcla binaria.

2.2.- LEY DE FICK

La descripción fenomenológica para los procesos de difusión se basa en la Ley de Fick (6), que describe el movimiento de una substancia A a través de una mezcla de A y B, merced a un gradiente de concentración de A.

Para poder definir la difusión de los componentes A y B como la difusividad de $D_{AB} = D_{BA}$ en un sistema binario, hacemos uso de :

$$J_A^* = - c D_{AB} \nabla x_A \quad \dots\dots\dots (2.14)$$

Donde :

$$J_A^* = \text{Densidad de flujo molar de A [=} \text{] g-mol cm}^{-2} \text{ seg}^{-1}$$

$$c = \text{Concentración molar [=} \text{] g-mol / cm}^3$$

$$x_A = \text{Fracción molar de A}$$

$$D_{AB} = \text{Difusividad de A en B [=} \text{] cm}^2 / \text{seg}$$

Esta ecuación es la primera Ley de Fick de la difusión y establece -- que la especie A se difunde (se mueve con relación a la mezcla), en la dirección decreciente de la fracción molar de A, de la misma forma que el calor fluye por conducción en la dirección de la temperatura decreciente.

La ecuación anterior (2.14), está expresada para la densidad de flujo molar de difusión J_A^* . Recordemos que la densidad del flujo puede ser representada de diferentes maneras, ya que depende del plano de referencia que se tome en cuestión.

Si J_A^* representa el flujo molar en una mezcla de A y B, J_A^* representa a las moles netas de flujo de A a través de las fronteras de un -- plano (hipotético en movimiento), tal que las moles totales de A y B son invariantes en ambos lados del plano, por lo que, J_A^* puede ser relacionada a través de los flujos por:

$$J_A^* = N_A - x_A(N_A + N_B) \dots\dots\dots (2.15)$$

Donde:

- J_A^* = Densidad de flujo molar [=] g-mol $\text{cm}^{-2} \text{seg}^{-1}$.
- N_A = Densidad de flujo molar de A [=] g-mol $\text{cm}^{-2} \text{seg}^{-1}$.
- x_A = Fracción mol de A, para dicho plano.
- N_B = Densidad de flujo molar de B [=] g-mol $\text{cm}^{-2} \text{seg}^{-1}$.

Relacionando la ecuación anterior (2.15), con la ecuación de la 1ª -- Ley de Fick (2.14), tenemos :

$$N_A = x_A(N_A + N_B) - c D_{AB} \nabla x_A \dots\dots\dots (2.16)$$

Esta ecuación nos indica que la densidad de flujo de difusión N_A , con relación a un eje de coordenadas estacionario, es la resultante de -- dos magnitudes vectoriales; el vector $x_A(N_A + N_B)$, que es la densidad de flujo molar de A que resulta del movimiento global del fluido -- Y el vector $J_A^* = -c D_{AB} \nabla x_A$, que es la densidad de flujo de A que resulta de la difusión super puesta al flujo global. Ya que J_A^* , N_A

y N_B son cantidades vectoriales, su signo debe ser asignado de acuerdo a las direcciones del flujo, por lo que, por definición tenemos: - Los términos del flujo global y de la difusión, son del mismo sentido para la especie A (signo positivo), puesto que difunden a favor de la corriente y de sentido contrario para la especie B (signo negativo),- debido a que B difunde a contra corriente.

$$J_A^* + J_B^* = 0 \quad \dots\dots\dots(2.17)$$

Si J_A^V y J_B^V son flujos molares vectoriales de A y B relativos al plano del volumen de flujo no neto, por definición tenemos:

$$J_A^V \bar{v}_A + J_B^V \bar{v}_B = 0 \dots\dots\dots(2.18)$$

Donde, \bar{v}_A y \bar{v}_B son los volúmenes molares parciales de A y B en la -- mezcla. Esto se demuestra por:

$$J_A^V = \frac{\bar{v}_B}{v} J_A^* \quad \dots\dots\dots(2.19)$$

$$J_B^V = \frac{\bar{v}_A}{v} J_B^* \quad \dots\dots\dots(2.20)$$

Donde, v es el volumen por mol de mezcla. Obviamente si $\bar{v}_A = \bar{v}_B = v$, - como en una mezcla de gas ideal,

$$J_A^V = J_A^* \quad \dots\dots\dots(2.21)$$

Por lo que los coeficientes de difusión para una mezcla binaria de A- y B son definidos por :

$$J_A^* = -c D_{AB} \nabla x_A \dots\dots\dots(2.22)$$

$$J_B^* = -c D_{BA} \nabla x_B \dots\dots\dots(2.23)$$

El coeficiente de difusión mituo D_{AB} , indica que el flujo del compo--
nente que se difunde es proporcional al gradiente de concentracion ac--
tual. La difusion es afectada no solo por dicho gradiente, si no que--
ademios por campos de fuerza alrededor de las moleculas (54). Estos --
campos de fuerza, son funciones complejas de la composicion, así como
de la presion y la temperatura, generalmente dichos efectos son peque--
ños.

3.- TEORIAS DE DIFUSION.

Dentro de la gran diversificación de métodos para el cálculo de propiedades de transporte, éstos no pueden ser considerados como generales ya que hasta la fecha no se han logrado tener métodos que apliquen a todos los compuestos en diferentes fases y con amplios rangos de presión y temperatura, por lo que dentro de la evaluación de las propiedades de transporte, su precisión está basada en el método ó correlación seleccionada para llevar a cabo dicha estimación.

Causando con ésto, la existencia de un gran número de métodos de cálculo, ya sea basados en principios teóricos ó en correlaciones empíricas que presentan restricciones en cuanto a su campo de aplicación, por lo que cada método solo aplica para condiciones específicas de presión, temperatura, fases, polaridades, etc.

Esta existencia de la gran diversificación de métodos ó teorías de cálculo para la predicción de las propiedades de transporte es originada porque dentro de la simulación de procesos en la ingeniería química, el cálculo de las operaciones de separación constituyen una parte fundamental dentro del diseño de plantas. Ya que del costo total del capital necesario para la instalación de una planta, los equipos de separación generalmente ocupan desde un 40% hasta un 80% del total del mismo.

Es por ésto, que es un fuerte incentivo económico el no perder de vista la importancia de la precisión de las correlaciones utilizadas para el cálculo de las propiedades de transporte dentro del diseño de equipos. Porque se ha encontrado que por errores en el cálculo de las propiedades de transporte se obtienen errores en el tamaño de equipo-

y en el costo del mismo, como se observa en la siguiente tabla (1)

3.1.- TEORIAS DE DIFUSION DE GASES

3.1.1.- TEORIA CINETICA.

Consideremos un gas puro, constituido por moléculas esféricas, rígidas y que no se atraen, de diámetro d y masa m , con una concentración de n moléculas por unidad de volumen. Supongamos que n , es suficientemente pequeño, de manera que la distancia media entre las moléculas sea mucho mayor que su diámetro. Al alcanzar el equilibrio bajo estas condiciones, la teoría cinética (34), establece que las velocidades moleculares relativas a la velocidad v , del fluido, siguen direcciones al azar y tienen un valor medio:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{K T}{m}} \dots\dots\dots (3.1)$$

Donde:

$$K = \text{Es la constante de Boltzman } [=] \frac{\text{g} \cdot \text{m}^2}{\text{seg}^2 \cdot \text{C}}$$

$$T = \text{Temperatura } [=] \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$m = \text{Masa } [=] \text{ g}$$

$$\pi = 3.1416$$

$$\bar{u} = \text{Velocidad molecular media } [=] \text{ m/seg.}$$

La frecuencia del bombardeo molecular por unidad de área que actúa sobre una cara de una superficie estacionaria en contacto con el gas, es

TABLA 1

COSTO DE ERRORES DE DATOS DE PROPIEDADES DE TRANSPORTE (*)

PROPIEDAD	ERROR	% DE ERROR RESULTANTE		
		TAMAÑO DE EQUIPO	COSTO	DE EQUIPO
Viscosidad	50	10		10
Conductividad Térmica	20	13		13
Coeficientes de Difusión	20	6		4
	100	40		23
Tensión Superficial	20	9		9

(*).- FAIR J.R.

Advances Process Engineering

AIChE Monograph Series 76, (13), (1980).

$$Z = \frac{1}{4} n \bar{u} \dots\dots\dots(3.2)$$

Donde:

$$Z = \text{Frecuencia de colisión ó bombardeo [=]} \frac{1}{\text{m}^2 \text{ seg.}}$$

$$n = \text{Concentración de moléculas [=]} \frac{1}{\text{m}^3}$$

$$\bar{u} = \text{Velocidad molecular media [=]} \text{ m/seg}$$

El recorrido libre medio λ , es la distancia que recorre una molécula entre dos colisiones consecutivas:

$$\lambda = \frac{1}{2 \bar{\pi} d^2 n} \dots\dots\dots(3.3)$$

Donde:

$$d = \text{Diámetro [=]} \text{ m}$$

$$n = \text{Concentración de moléculas [=]} \frac{1}{\text{m}^3}$$

$$\bar{\pi} = 3.1416$$

$$\lambda = \text{Recorrido libre medio molecular [=]} \text{ m}$$

Las moléculas que llegan a un plano han efectuado, como promedio, sus-

últimas colisiones a una distancia a de este plano, siendo:

$$a = \frac{2}{3} \lambda \quad \dots\dots\dots(3.4)$$

Donde:

λ = Recorrido libre medio molecular [=] m

a = Distancia [=] m

Para determinar la difusividad, consideremos el movimiento de la especie A en la dirección y debido a un gradiente de concentración dx_A/dy cuando la mezcla se mueve con una velocidad finita V_y^* . Se supone que la temperatura T y la concentración molar c permanecen constantes.

La densidad del flujo molar N_{Ay} de la especie A, a través de un plano situado a una distancia constante y , se halla sumando las moléculas - de A que cruzan por unidad de área del plano, en la dirección positiva y y restando las que lo cruzan en la dirección y negativa.

$$N_{Ay} = \frac{1}{R} \left[n x_A V_y^* \Big|_y + \left(\frac{1}{4} n x_A \bar{u} \Big|_{y-a} - \frac{1}{4} n x_A \bar{u} \Big|_{y+a} \right) \right] \dots\dots\dots(3.5)$$

Los dos últimos términos de esta ecuación, están calculados suponiendo que el perfil de velocidades es lineal en una distancia correspondiente a varias veces el recorrido libre medio, de acuerdo con esta - suposición tenemos:

$$x_A \Big|_{y-a} = x_A \Big|_y - \frac{2}{3} \lambda \frac{d x_A}{d y} \dots\dots\dots (3.6)$$

$$x_A \Big|_{y+a} = x_A \Big|_y + \frac{2}{3} \lambda \frac{d x_A}{d y} \dots\dots\dots (3.7)$$

Combinando las ecuaciones anteriores y teniendo en cuenta que :

$c v^* = N_A + N_A^*$, se llega a ;

$$N_{Ay} = x_A (N_{Ay} + N_{Ay}^*) - \frac{1}{3} c \bar{u} \lambda \frac{d x_A}{d y} \dots\dots\dots (3.8)$$

Esta ecuación corresponde al componente y de la Ley de Fick, con el siguiente valor aproximado para D_{AB} :

$$D_{AB} = \frac{1}{3} \bar{u} \lambda \dots\dots\dots (3.9)$$

Utilizando \bar{u} y λ de las ecuaciones anteriores, juntamente con la Ley del Gas Ideal, $P = c R T = n K T$, tenemos :

$$D_{AA^*} = \frac{2}{3} \left[\frac{K^3}{\pi^3 m_A} \right]^{1/2} \frac{T^{3/2}}{P d_A^2} \dots\dots\dots (3.10)$$

D_{AA^*} , nos representa la difusividad de una mezcla de dos componentes cuyas moléculas son esferas rígidas de idéntica masa y diámetro. El cálculo para esferas rígidas de distinta masa y diámetro, - esta dado por (34) :

$$D_{AB} = \frac{2}{3} \left[\frac{K^3}{\pi^3} \right]^{1/2} \left[\frac{1}{2 m_A} + \frac{1}{2 m_B} \right]^{1/2} \frac{T^{3/2}}{P \left[\frac{d_A + d_B}{2} \right]^2} \quad (3.11)$$

Donde :

D_{AB} = Difusión de A en B [=] $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$

K = Constante de Boltzman [=] $\frac{9. \text{m}^2}{\text{seg}^2 \text{ } ^\circ\text{C}}$

T = Temperatura [=] $^\circ\text{C}$

P = Presión [=] g / cm^2

d_A y d_B = Diámetro de A y B [=] cm

m_A y m_B = Masa de A y B [=] g

π = 3.1416

Estas dos últimas ecuaciones, predicen que la difusividad varía -- inversamente con la presión, concordando con datos experimentales para presiones hasta 10 atm. La variación que predicen con la temperatura es muy deficiente, pero desde el punto de vista cualitativo es correcta. Todo el desarrollo anterior resulta útil con fines ilustrativos, pero para obtener resultados más exactos hay que utilizar la teoría de Chapman-Enskog.

3.1.2.- TEORIA DE CHAPMAN - ENSKOG

Chapman y Enskog desarrollaron independientemente una Teoría Cinética rigurosa de los gases monoatómicos a baja densidad. La Teoría de Chapman-Enskog (14), da expresiones para los coeficientes de --

transporte en función de la energía potencial de interacción entre dos moléculas del gas. Es por ésto, que la Teoría Matemática Moderna de los gases no uniformes (27), extienden la Teoría Cinética -- Clásica, por la introducción de las interacciones mutuas de las -- moléculas de un gas. Las moléculas se repelen cuando están cercas- una de otra y se atraen cuando están separadas.

La energía potencial ψ , esta relacionada con la fuerza de interacción F , mediante la ecuación $F = - d \psi / d r$, en la que r , es la distancia entre las moléculas. Si se conociese exactamente como -- varían las fuerzas entre las moléculas en función de la distancia -- entre ellas, se podría substituir en las ecuaciones de Chapman-Engskog y calcular los coeficientes de transporte con facilidad.

Dado que la forma exacta de la función $\psi(r)$, no se conoce, es necesario usar una función empírica que sea satisfactoria. Mediante varias investigaciones se a comprobado que la que mayor eficiencia tiene es la función de la energía potencial conocida como el Potencial 6-12 de Lennard-Jones :

$$\psi(r) = 4 \epsilon \left[\frac{\sigma}{r}^{12} - \frac{\sigma}{r}^6 \right] \dots\dots\dots (3.12)$$

Donde :

- $\psi(r)$ = Energía Potencial
- ϵ y σ = Parámetros potenciales de Lennard-Jones
- r = Distancia entre centros
- σ = Diámetro característico de la molécula ó de colisión.
- ϵ = Energía de atracción máxima entre dos moléculas, ó energía de la interacción entre las moléculas.

Los caracteres típicos de las interacciones moleculares son : ---
 debil atracción para grandes separaciones (prácticamente propor-
 cional a r^{-6}), y fuerte repulsión para separaciones pequeñas (--
 aproximadamente proporcional a r^{-12}), he de aquí el por que se le
 conoce como 6-12 al potencial de Lennard-Jones.

La ecuación (3.12), resulta muy satisfactoria para numerosas molé-
 culas polares, los valores de \bar{V} y $\bar{\epsilon}$ para las diferentes substan-
 cias son reportados en la bibliografía (27), y si no se conocen, -
 pueden calcularse a partir de las propiedades del fluido en el pun-
 to crítico.

$$\frac{\bar{\epsilon}}{K} = 0.75 T_c \quad \dots\dots\dots (3.13)$$

$$\bar{V} = \frac{5}{6} V_c^{1/3} \quad \dots\dots\dots (3.14)$$

En donde :

$$V_c [=] \text{ cm}^3 \text{ g-mol}^{-1}$$

$$\frac{\bar{\epsilon}}{K} = T [=] \text{ }^\circ\text{K}$$

$$\bar{V} [=] \text{ En unidades Angstrom } \text{ }^\circ\text{A}$$

Partiendo de la relación anterior Chapman-Enskog, desarrollaron --
 una teoría de difusión para mezclas de gases diluidos a bajas pre-
 siones, las consideraciones que tomaron en cuenta son :

1.- Solamente ocurren colisiones binarias.

- 2.- El movimiento de las colisiones de las moléculas, es descrito por la Mecánica Clásica.
- 3.- Solo ocurren colisiones elásticas.
- 4.- No existen efectos cuánticos.
- 5.- Las fuerzas moleculares operan solamente a través de centros de mezcla de las moléculas.

Haciendo uso también de reglas de combinaciones semiempíricas adoptadas para la estimación de σ_{AB} y ϵ_{AB} , Partiendo de los valores de los componentes puros, Chapman-Enskog (27,14), desarrollaron la siguiente ecuación para el cálculo de la difusividad gaseosa en -- mezclas binarias a bajas presiones :

$$c D_{AB} = 2.2646 \times 10^{-5} \sqrt{\frac{T \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]}{\sigma_{AB}^2 \Omega_{D,AB}}} \dots \dots \dots (3.15)$$

Y si se toma el valor aproximado de c de acuerdo con la ley del -- gas Ideal, se tiene :

$$D_{AB} = 0.0018583 \frac{T^{3/2} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{D,AB}} \dots \dots \dots (3.16)$$

Donde :

$$D_{AB} = \text{Difusividad de A en B } [=] \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$$

c = Concentración molar [=] g mol cm^{-3}

M_A y M_B = Peso molecular de A y B [=] g/mol

P = Presión [=] atm

T = Temperatura [=] °K

σ_{AB} = Parametro potencial de Lennard-Jones [=] °A

$\Omega_{D,AB}$ = Es una función adimensional de la temperatura y del campo de potencial intermolecular $f(KT / \epsilon_{AB})$.

Este campo de potencial viene dado por la función de Lennard-Jones

$$\phi_{AB}(r) = 4 \epsilon_{AB} \left[\frac{\sigma_{AB}^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma_{AB}^6}{r^6} \right]$$

Los valores de $\Omega_{D,AB}$ de la colisión integral vienen reportados en la literatura (6, 27, 50, etc.), basados en los potenciales de Lennard-Jones en función de KT / ϵ_{AB} .

Las constantes σ_{AB} y ϵ_{AB} son obtenidos a partir de los valores de los componentes puros, mediante el uso de reglas de combinación

$$\frac{\epsilon_{AB}}{K} = \left[\frac{\epsilon_A}{K} \quad \frac{\epsilon_B}{K} \right]^{1/2} \dots \dots \dots (3.17)$$

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2} \left[\sigma_A + \sigma_B \right] \dots \dots \dots (3.18)$$

Y si no se tienen éstos valores, pueden ser calculados a partir de las propiedades del fluido en el punto crítico, como se dijo antes.

3.2.- TEORIAS DE DIFUSION DE LIQUIDOS

Los coeficientes de difusión D_{AB} , para sistemas líquidos binarios son mucho más pequeños que la de los gases a presión atmosférica, normalmente se encuentran en un rango de 0.5 a 2×10^{-5} cm^2/seg , - en líquidos no viscosos a 25°C , mientras que para los gases normalmente el rango es de 0.1 a 1.0 cm^2/seg ., para gases comunes a presión atmosférica (50), con esto no necesariamente se quiere decir que la difusión en los líquidos sea más pequeña, sino que la densidad molar y los gradientes de concentración, normalmente son más grandes en los líquidos por lo que el efecto de la composición sí es muy significativo para los líquidos, mientras que para los gases no.

Todo esto es debido a que en los líquidos, sus moléculas están más densamente empacadas y fuertemente atrapadas por campos de fuerzas de las moléculas vecinas, originando con esto, la falta de una teoría rigurosa para la difusión en líquidos, por lo que solamente existen dos teorías aproximadas, que resultan útiles para conocer el orden de magnitud de los cálculos, que son la Teoría Hidrodinámica y la Teoría de Eyring y algunos métodos o correlaciones empíricas que a continuación se describen.

3.2.1.- TEORIA HIDRODINAMICA (STOKES-EINSTEIN)

La Teoría Hidrodinámica, toma como origen la ecuación de Einstein-(1905)(6), usando la base de movimiento libre como modelo donde establece que la difusión de una partícula del soluto A, a través del medio B es :

$$D_{AB} = K T \frac{V_A}{F_A} \dots\dots\dots (3.19)$$

Donde :

- D_{AB} = Difusividad de A en B [=] cm^2 / seg
 K = Constante de Boltzman [=] $\text{g cm}^2 / \text{seg}^2 \text{ } ^\circ\text{K}$
 T = Temperatura [=] $^\circ\text{K}$
 q = $\frac{V_A}{F_A}$ = Movilidad de la partícula A (velocidad -
 que alcanza la partícula cuando se somete
 a la acción de una unidad de fuerza).

También q es reconocido como el reciproco de ciertos coeficientes de fricción (Lamm, 1952; Bearman, 1961; Laity, 1959) (19). Mediante la Teoría Hidrodinámica tenemos una relación entre la fuerza y la velocidad para una esfera rígida en movimiento, si tomamos en cuenta la posibilidad del deslizamiento en la interfase esfera --- fluido, tenemos :

$$F_A = 6\pi \mu_B V_A R_A \left[\frac{2 \mu_B + R_A \beta_{AB}}{3 \mu_B + R_A \beta_{AB}} \right] \dots\dots\dots (3.20)$$

Donde :

- μ_B = Viscosidad del solvente puro.
 R_A = Radio de la partícula que se difunde.
 β_{AB} = Coeficiente de fricción deslizante.

Lamm en 1945, calculando movilidades a partir de la ecuación de -- Stokes obtiene dos casos límites para el coeficiente de fricción :

a).- Si el fluido no tiende a deslizarse en la superficie de la --

partícula que difunde $\beta = \infty$, entonces F_A se convierte en la ecuación de La Ley de Stokes (19) :

$$F_A = 6 \pi \mu_B v_A R_A \quad \dots\dots\dots (3.21)$$

Y substituyendo en la ecuación (3.19), de Einstein, tenemos :

$$D_{AB} = \frac{K T}{6 \pi R_A \mu_B} \quad \dots\dots\dots (3.22)$$

Que es conocida como la ecuación de Stokes-Einstein, donde :

K = Constante de Boltzman

T = Temperatura

μ_B = Viscosidad de B

R_A = Radio de la partícula A

π = 3.1416

D_{AB} = Coeficiente de difusividad de A en B

b).- Si el fluido no tiene tendencia a adherirse sobre la superficie de la partícula que difunde $\beta = 0$, por lo que :

$$F_A = 4 \pi \mu_B v_A R_A \quad \dots\dots\dots (3.23)$$

Y substituyendo en la ecuación (3.19) :

$$D_{AB} = \frac{K T}{4 \pi r_A \mu_B} \dots\dots\dots(3.24)$$

La ecuación de Stokes-Einstein, es aplicable estrictamente para moléculas esféricas o parcialmente esféricas en solventes de moléculas pequeñas. Generalmente la ecuación de S-E obtiene valores de difusividad mas bajos que los valores reales y la otra ecuación -- (3.24), predice valores mas altos que los reales.

3.2.2.- TEORIA DE EYRING.

En esta Teoría, se supone que existe algún proceso de velocidad -- unimolecular en función del cual, se puede describir el proceso de difusión y que a su vez, en dicho proceso existe alguna configuración que puede identificarse como el estado activado. A este proceso se le aplica la teoría de las velocidades de reacción de Eyring y nos dá el proceso para el cálculo de la difusión (6).

Eyring y colaboradores (1), basados en la estructura líquida y en la teoría de cantidad absoluta de reacción describen la difusión y la viscosidad en líquidos, basados en esta teoría la difusión es considerada como un proceso de cantidad activada, originada por -- saltos de las moléculas de un lugar a otro (19). Esta teoría considera que la difusión y el flujo ordinariamente involucran solamente a una molécula a un tiempo. La ecuación dada por Eyring y colaboradores, aplica solamente para soluciones diluidas o ideales y -- cuando se sales de ésto, solo aplica en soluciones en las que se --

mantiene la concentración uniforme.

La ecuación propuesta (1), es :

$$D_{AB} = \frac{K T}{6 \eta} \left\{ \frac{N}{V} \right\}^{1/3} \dots \dots \dots (3.25)$$

Donde :

- η = Viscosidad
- K = Constante de Boltzman
- T = Temperatura
- N = Número de Avogadro
- V = Volumen molar de la solución

Para soluciones que no siguen el comportamiento ideal, proponen :

$$D_{AB} = D_{AB}^{id} \frac{d \ln a_A}{d \ln x_A} \dots \dots \dots (3.26)$$

Si la energía de activación esta relacionada a la energía de vaporización ΔU_{vap} , la ecuación de Eyring para la difusión se modifica en :

$$D_{AB} = \left(\frac{V}{N} \right)^{2/3} \frac{1}{V_f^{1/3}} \left[\frac{R T}{2 \pi m} \right]^{1/2} \exp \left[- \frac{\Delta U_{vap}}{n R T} \right] (3.27)$$

Donde :

- V_f = Volúmen libre
 m = Masa de una molécula
 n = Parametro ajustable
 \bar{V} = 3.1416
 V = Volúmen molar
 N = Número de Avogadro
 R = Constante universal del gas
 T = Temperatura

Akgerman y Gainer (1), mencionan que Eyring y colaboradores postulan :

$$D_{AB} = \frac{K T}{\zeta_A \mu_B} \left(\frac{N}{V_B} \right)^{1/3} \exp \left[\frac{E_{\mu_B} - E_{D_{AB}}}{R T} \right] \dots \dots \dots (3.28)$$

Donde :

ζ_A = Número de moléculas de B alrededor de la molécula de A en el mismo plano.

E_{μ_B} y $E_{D_{AB}}$ = Son las energías de activación para la viscosidad y la difusión respectivamente.

Y ellos asumen que : $E_{\mu_B} = E_{D_{AB}} = \zeta_A = 6$; por lo que :

$$D_{AB} = \frac{K T}{6 \mu_B} \left(\frac{N}{V_B} \right)^{1/3}$$

4.- METODOS DE CALCULO DE COEFICIENTES DE DIFUSION

4.1.- METODOS DE COEFICIENTES DE DIFUSION PARA GASES

4.1.1.- METODO DE J. C. SLATTERY Y R. B. BIRD

Combinando los principios de la Teoría Cinética y de los Estados Correspondientes, Slaterry y Bird (51), obtuvieron la siguiente ecuación para el cálculo de coeficientes de difusión para gases diluidos no polares :

$$P D_{AB})_R = (3.882 \times 10^{-4}) (T / T_{CAB})^{1.823} \dots\dots\dots (4.1)$$

Donde :

$$(P D_{AB})_R = P D_{AB} (M_{AB})^{1/2} (P_{CAB})^{-2/3} (T_{CAB})^{-5/6}$$

$$M_{AB} = 2 M_A M_B / (M_A + M_B)$$

$$T_{CAB} = (T_{CA} T_{CB})^{1/2}$$

$$P_{CAB} = (P_{CA} P_{CB})^{1/2}$$

$$D_{AB} = \text{Coeficiente de difusión } [=] \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$$

$$P = \text{Presión } [=] \text{ atm}$$

$$M_A, M_B = \text{Peso molecular } [=] \text{ gr / mol}$$

T = Temperatura [=] °K

T_c, P_c = Temperatura y presión crítica de A y B

Para sistemas binarios de baja densidad que contienen agua como uno de sus componentes, proponen :

$$(P D_{AB})_R = (5.148 \times 10^{-4}) (T / T_{cAB})^{2.334} \dots\dots\dots (4.2)$$

Slaterry y Bird indican que la desviación promedio de su ecuación después de comparar con 28 pares de gases, fue del 7.3 %, con otros 22 pares fue del 6.3 %. Reportan que, para sistemas binarios que contienen agua la desviación promedio es del 6.7 % para 9 pares de gases experimentados.

Otro arreglo presentado para la ecuación de Slaterry y Bird, es el dado por Steward y Lightfoot (6) :

$$\frac{P D_{AB}}{(P_{cA} P_{cB})^{1/3} (T_{cA} T_{cB})^{5/12} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2}} = a \left[\frac{T}{\sqrt{T_{cA} T_{cB}}} \right]^b$$

Donde mediante un análisis de los datos experimentales se han obtenido los siguientes valores para a y b .

--- Para mezclas binarias de gases no polares :

$$a = 2.745 \times 10^{-4}$$

$$b = 1.823$$

--- Para agua con un gas no-polar :

$$a = 3.640 \times 10^{-4}$$

$$b = 2.334$$

Slaterry y Bird indican que ésta ecuación concuerda con los datos experimentales a la presión atmosférica con un error del orden del 8 %. Y que si los gases A y B son no-polares y si se conocen sus parámetros de Lennard-Jones, el método de la Teoría Cinética de -- Chapman-Enskog, conduce a resultados más exactos.

4.1.2.- METODO DE HIRSCHFELDER, BIRD Y SPOTZ

La ecuación propuesta está basada en la Teoría de Gases No-Uniformes, ellos utilizan a la relación de Lennard-Jones para el cálculo de los valores de las colisiones integrales, la ecuación que proponen es (28, 31) :

$$D_{ij} = \frac{0.001858 T^{3/2} [(M_i + M_j) / M_i M_j]^{1/2}}{P \sigma_{ij}^2 \Omega_D} \dots\dots (4.3)$$

Donde :
$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j)$$

$$(\epsilon_o / K)_{ij} = \left[\frac{\epsilon_{oi}}{K} \quad \frac{\epsilon_{oj}}{K} \right]^{1/2}$$

D_{ij} = Coeficiente de difusión [=] cm^2 / seg

T = Temperatura [=] $^{\circ}\text{K}$

M_i = Peso molecular [=] g / mol

p = Presión [=] atm

σ_i = Parámetro de colisión de Lennard-Jones [=] Angstroms

$\frac{\epsilon_o}{K}$ = Parámetro de Lennard-Jones [=] $^{\circ}\text{K}$

El término Ω_D es una función tabulada del parámetro KT/ϵ_o , Johnson y Colver (31), proponen la siguiente ecuación para su uso en computadora :

--- Para $(KT/\epsilon_o)_{ij} \leq 2.3$, se utiliza :

$$\frac{1}{\Omega_D} = 0.18029 + 0.71794 \left(\frac{KT}{\epsilon_o} \right)_{ij} - 0.23601 \left(\frac{KT}{\epsilon_o} \right)_{ij}^2 + 0.03226 \left(\frac{KT}{\epsilon_o} \right)_{ij}^3 \dots \dots \dots (4.4)$$

--- Para cuando $2.3 < \left(\frac{KT}{\epsilon_o} \right)_{ij} < 20.0$, se usa :

$$\frac{1}{\Omega_D} = 0.70971 + 0.14207 \left(\frac{KT}{\epsilon_o} \right)_{ij} - 0.01074 \left(\frac{KT}{\epsilon_o} \right)_{ij}^2 +$$

$$0.0002811 \left(\frac{-KI}{E_{ij}} \right)^3 \dots \dots \dots (4.5)$$

Si no se quieren utilizar éstas ecuaciones propuestas por Johnson y Colver para el cálculo del valor de la colisión integral, en la bibliografía (6,22,50,etc.), se obtienen éstos valores, en función de los parámetros de Lennard-Jones.

Johnson y Colver (31), reportan que la ecuación (4.3), es valida hasta presiones de 20 atmosferas. Reid y Sherwood (46), reportan un error promedio del 7.5 %, para éste método Fuller, Schettler y Giddings (17), reportan un error del 16.6 %.

4.1.3.- METODO DE FULLER, SCHESSLER Y GIDDINGS

La correlación empírica de éstos autores para el cálculo de coeficientes de difusión para mezclas binarias gaseosas, es muy similar a la función presentada por Hirschfelder, Bird y Spotz (HBS) (28). La diferencia con el método de (HBS), es que reemplazan el valor de la colisión integral por el valor de un volumen difusional aditivo para cada componente, la ecuación que proponen (17), es :

$$D_{ij} = \frac{1 \times 10^{-3} T^{1.75} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2}}{P \left[\left(\bar{Z}_K V_K \right)_i^{1/3} + \left(\bar{Z}_L V_L \right)_j^{1/3} \right]^2} \dots \dots \dots (4.6)$$

Donde :

D_{ij} = Coeficiente de difusión [=] cm^2 / seg

T = Temperatura [=] $^{\circ}\text{K}$

P = Presión [=] Atm

M_i, M_j = Peso molecular [=] g / mol

$(\sum_K \bar{V}_K)_i$ = Volumen difusional

Este volumen difusional está comprendido por la suma del valor de cada uno de los átomos que comprenden al compuesto, éstos valores atómicos para el cálculo del volumen difusional, están reportados en la bibliografía (17,31,50), por ejemplo; para el cálculo del n-pentano :

Son 5 átomos de carbono, con un valor reportado para C de 16.5 y 12 átomos de hidrógeno, con un valor para el H de 1.98 :

$5(16.5) + 12(1.98) = 116.2 = \text{Volumen difusional del n-pentano.}$

(FSG),(17), reportan que ésta ecuación es válida para presiones hasta más de 20 atm. y dan un error promedio del 5 % contra valores experimentales.

4.1.4.- METODO DE LEONARD F. STIEL Y GEORGE THODOS

Stiel y Thodos partiendo del uso de la ecuación para el cálculo de sustancias puras a presión atmosférica y utilizando los parámetros potenciales de Lennard-Jones para el cálculo de las colisiones

nes integrales para el caso cuando se analizan sustancias no-polares y relacionando a los parámetros potenciales con las constantes críticas de cada sustancia para la obtención de los valores de -- cada parámetro.

Y utilizando los parámetros de Stockmayer para el cálculo de las -- colisiones integrales para el caso cuando se analizan sustancias-- polares y relacionando a los parámetros potenciales con las cons-- tantes críticas de cada sustancia mediante un análisis dimensio-- nal, proponen la siguiente ecuación para el cálculo del coeficien-- te de difusión de mezclas binarias gaseosas a presión atmosférica-- (52) :

$$D = 262.80 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{T^3 / M}}{\bar{P}^2 \Omega(1,1)^* T_N} \dots\dots (4.7)$$

Donde :

- T = Temperatura [=] °K
- M = Peso molecular [=] g / mol
- \bar{P} = Presión [=] atm
- σ = Diámetro de colisión [=] °A
- Ω = Colisión integral (que es una función tabulada de la temperatura normalizada $T_N = T / (\epsilon / K)$)
- K = Constante de Boltzman [=] 1.3805×10^{-6} erg/°K
- ϵ = Energía máxima de atracción [=] erg

Haciendo uso de las reglas de combinación para los parámetros po-- tenciales y utilizándo los valores de los parámetros de gases pu-- rros, se calculan las difusiones para las mezclas binarias de gases

$$\frac{1}{M_{AB}} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}$$

$$\left(\frac{E}{K} \right)_{AB} = \left[\left(\frac{E}{K} \right)_A \left(\frac{E}{K} \right)_B \right]^{1/2}$$

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2} \sigma_A + \sigma_B$$

$$\sigma_{AB} = \left[\delta_A^* \delta_B^* \right]^{1/2} \left[\frac{(\sigma_A \sigma_B)^{1/2}}{\sigma_{AB}} \right]^3$$

Utilizando para el caso de sustancias no-polares:

$$\frac{E}{K} = 65.3 T_c z_c^{18/5}$$

$$\sigma = 0.1866 v_c^{1/3} / z_c^{6/5}$$

Para el caso de sustancias polares, (a presiones moderadas y no presentando enlaces de hidrógeno), Stiel y Thodos toman los datos reportados por Monchick y Mason (40) :

$$\sigma = 0.785 v_c^{1/3}$$

$$\frac{E}{K} = 0.897 T_c$$

$$\delta^* = \mu^2 / 2 \epsilon \sigma^3$$

Y cuando ρ^* está relacionado con las constantes críticas tenemos :

$$\rho^* = 8.530 \frac{U^2}{T_c V_c}$$

ρ^* = Energía de dipolo reducida (40), utilizada en el cálculo del potencial de Stockmayer.

Para el caso de sustancias polares que presentan enlaces de hidrógeno, Stiel y Thodos, también toman los datos reportados por Monchick y Mason (40) :

$$\sigma = 36.9 V_c^{1/3} Z_c^{2.75}$$

$$\frac{\epsilon}{K} = 0.003313 T_c / Z_c^4$$

4.1.5.- METODO DE MONCHICK Y MASON

El trabajo propuesto por Monchick y Mason es para el cálculo de coeficientes de difusión de mezclas binarias de gases polares, haciendo uso de la relación de Stockmayer para el cálculo de la colisión integral y utilizando reglas semiempíricas de combinación proponen (40) :

$$D_{12} = \frac{0.002628 T^{3/2}}{P \sigma_{12}^2 \Omega_{12}(1,1)^*} \left[\frac{M_1 + M_2}{2 M_1 M_2} \right]^{1/2} \dots \dots \dots (4.8)$$

Donde :

T = Temperatura [=] °K

P = Presión [=] atm

M₁ y M₂ = Peso molecular de 1 y 2 [=] g / mol

σ_{12} = Diámetro de colisión [=] Å

Ω_{12} = Colisión integral, que es una función tabulada de la temperatura normalizada $T_{1,2} = T / (E / K)_{1,2}$.

Las reglas de combinación usadas son :

$$E_{12} = (E_1 E_2)^{1/2}$$

$$\sigma_{12} = \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2)$$

$$S_{12}^* = (S_1 S_2)^{1/2} \left[\frac{(\sigma_1 \sigma_2)^{1/2}}{\sigma_{12}} \right]^3$$

Monchick y Mason, reportan un error promedio del 7 % con respecto a valores experimentales.

4.1.6.- METODO DE AYDIN ANGERMAN Y JOHN L. GAINER

El objeto del trabajo de la investigación de éstos autores, fué la de comparar las expresiones de difusividad ya existentes para sistemas que tengan a un gas como soluto que se difunde a través de un solvente lí-

quido, con la ecuación propuesta por ellos para el cálculo de la difusividad de un gas en un líquido. Partiendo de sistemas gas-líquido y haciendo uso de la teoría de cantidad absoluta y de un modelo de la estructura líquida, para sistemas gas-líquido proponen (1) :

$$D_{AB} = \frac{kT}{\zeta_A \mu_B} \left(\frac{N}{V_B} \right)^{1/3} \left(\frac{M_B}{M_A} \right)^{1/2} \exp \left[\frac{E_{\mu_B} - E_{DAB}}{RT} \right] \dots \dots \dots (4.9)$$

Donde :

M_A, M_B = Peso molecular de A y B [=] g / mol

ζ_A = Número de moléculas alrededor de la molécula central A -
dado por :

$$\zeta_A = 6 \left(\frac{V_A}{V_B} \right)^{1/6}$$

N = Número de Avogadro

V_B = Volúmen molar del solvente

R = Constante del gas

T = Temperatura

E_{μ_B} y E_{UAB} = Energías de activación para la viscosidad y la difusión

La diferencia de la energía de activación es calculada considerando saltos de la energía asociada con diferentes moléculas.

$$E_{\mu_B} - E_{DAB} = E_{BBj} \left[1 - \left(\frac{E_{AAj}}{E_{BBj}} \right)^{1/(\zeta_A + 1)} \right]$$

Donde, E_{AAj} y E_{BBj} son los saltos de la energía para el soluto A y las

moléculas del solvente B.

$$E_{BBj} = \frac{-R \ln \frac{\mu_2}{\mu_1} + \frac{R}{2} \ln \frac{T_2}{T_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

Donde, μ_1 y μ_2 son las viscosidades del solvente a las temperaturas T_1 y T_2 . Akgerman propone el cálculo de E_{AAj} , a partir de :

$$E_{AAj} = 5875.3 \quad M_A^{-0.186}$$

4.2.- METODOS DE COEFICIENTES DE DIFUSION PARA LIQUIDOS

4.2.1.- METODO DE DARKEN

Darken emplea el concepto de que la difusión de cada componente en una mezcla binaria está relacionada a la movilidad. En 1948 Darken derivó para soluciones metálicas sólidas una relación entre el coeficiente de difusión mutuo y el coeficiente de intradifusión, esta relación se a usado satisfactoriamente para líquidos.

La teoría de Darken nos dice (19), que el transporte de cada uno de los componentes a través del plano fijado de la mezcla es diferente de acuerdo a la movilidad de cada una de las especies, resul

tando un flujo de volumen del medio, por lo que Darken deriva una expresión para la velocidad del medio V_m :

$$V_m = \frac{1}{C} (D_A \nabla C_A + D_B \nabla C_B) \quad \dots\dots\dots(4.10)$$

Donde:

D_A y D_B = Son las difusiones intrínsecas de los componentes A y B

V_m = Velocidad del medio.

C = Concentración total $C = C_A + C_B$

Partiendo de las relaciones anteriores Darken obtiene una relación para el coeficiente de difusión mutuo y el coeficiente de difusión intrínseco:

$$D_{AB} = X_B D_A + X_A D_B \quad \dots\dots\dots(4.11)$$

Donde: X_A y X_B = Fracción mol de A y B

Darken dice que el coeficiente de difusión intrínseco puede ser -- igualado a el coeficiente de intra-difusión D_{i*} , multiplicando por el factor termodinámico:

$$\beta = d \ln a_i / d \ln X_i$$

Dándonos :

$$D_{AB} = (X_B D_A + X_A D_{B^*}) / \beta \quad \dots\dots\dots(4.12)$$

Para sistemas los cuales se salen de la idealidad termodinámica, - la ecuación de Darken (4.12), no funciona adecuadamente y presenta errores hasta del 8%. La otra limitante, es la necesidad que tiene de utilizar valores precisos de los coeficientes de intra-difusión

4.2.2.- METODO DE HARTLEY Y CRANK'S

El tratamiento utilizado por estos autores para la difusión en líquidos es muy similar al tratamiento expuesto por Darken (19), excepto por la forma en que postulan a la velocidad del medio en un sistema de volumen constante:

$$V_m = D_A \bar{V}_A \nabla C_A + D_B \bar{V}_B \nabla C_B \quad \dots\dots\dots(4.13)$$

Donde:

- V_m = Velocidad del medio
- C_A y C_B = Concentración de A y B
- D_A y D_B = Difusiones Intrínsecas de A y B
- \bar{V}_A y \bar{V}_B = Volumen molar parcial de A y B $\bar{V}_A + \bar{V}_B = V$

Siguiendo el mismo tratamiento y los mismos argumentos utilizados por Darken, Hartley y Crank's obtienen considerando al volumen mo-

lar parcial como constante:

$$D_{AB} = (\phi_B D_{A^*} + \phi_A D_{B^*}) \beta \dots\dots\dots(4.14)$$

Donde:

D_{A^*} y D_{B^*} = Coeficientes de intra-difusión de A y B

β = Factor termodinámico

ϕ_A y ϕ_B = Fracción de volumen

La ecuación (4.14), comparada con la ecuación de Darken (4.12), presenta mejor resolución dado que los datos obtenidos son mas cercanos a los experimentales.

Otra forma de la ecuación de Hartley y Crank's, es obtenida por Carman y Stein en 1956 (19), partiendo de la siguiente consideración:

$$D_i = \frac{KT}{\bar{v}_i \eta} \frac{d \ln a_i}{d \ln C_i} \dots\dots\dots(4.15)$$

Donde:

K = Constante de Boltzman

T = Temperatura

\bar{v} = Factor de fricción

a_i = Energía de activación

C = Concentración

D_i = Coeficiente de difusión intrínseco

η = Viscosidad

$$\text{Si } \frac{d \ln a_A}{d \ln C_A} = \frac{v}{V_B} \frac{d \ln a_A}{d \ln x_A} = \frac{v}{V_B} \beta$$

$$\therefore D_{AB} = \frac{KT}{\eta} \left[\frac{x_A}{\sigma_B} + \frac{x_B}{\sigma_A} \right] \beta \dots \dots \dots (4.16)$$

$$\text{Considerando que : } D_{i^*} = \frac{KT}{\sigma_i \eta} \dots \dots \dots (4.17)$$

Donde :

σ_i , es independiente de la composición.

D_{i^*} = Coeficiente de intra-difusión

Si D_{AB}^0 y D_{AB}^∞ , son los coeficientes de difusión mutuo para cuando --
 $x_A \rightarrow 0$ y $x_A \rightarrow 1$, respectivamente y si :

$$D_{AB}^0 = D_{A^{0*}} \qquad D_{AB}^\infty = D_{B^{0*}}$$

Donde, $D_{A^{0*}}$ y $D_{B^{0*}}$, son los coeficientes de difusión límites para la --

intra-difusión (difusión para una mezcla homogénea de componentes) para cuando $x_A \rightarrow 0$ y $x_A \rightarrow 1$, si partimos de la ecuación para $-D_{i*}$ (4.17), tenemos:

$$D_{A*} \nu = D_{AB^0} \nu_B = D_A \circ \nu_A$$

$$D_{B*} \nu = D_{AB^\infty} \nu_A = D_B \circ \nu_B$$

Donde, D_{A^0} y D_{B^0} , son los coeficientes de difusión self de los --- componentes puros A y B.

Utilizando las relaciones anteriores y haciendo uso de la ecuación de Darken (4.12), Carman y Stein obtienen una relación para D_{AB} en términos de los valores límites:

$$D_{AB} = \frac{1}{\nu} (x_B \nu_B D_{AB^0} + x_A \nu_A D_{AB^\infty}) \beta \dots\dots(4.18)$$

Esta ecuación presenta las mismas limitantes que la ecuación de -- Darken ya que no funciona adecuadamente cuando se salen de la idea lidad y necesita valores exactos de los coeficientes de intra-dif sión.

4.2.3.- METODO DE WILKE Y CHANG.

Wilke y Chang han desarrollado una correlación empírica para los -

coeficientes de difusión de soluciones líquidas basados en la ecuación de Stokes-Einstein (58), los datos obtenidos pueden ser calculados mediante la siguiente ecuación:

$$D_{AB} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\psi_B M_B)^{1/2} T}{\mu V_A^{0.6}} \dots\dots\dots(4.19)$$

Donde:

M_B = Peso molecular de B [=] g/mol

T = Temperatura

V_A = Volumen molar del soluto A [=] $\text{cm}^3 / \text{g mol}$

ψ_B = Parámetro de asociación del solvente

μ = Viscosidad de la solución [=] cp

D_{AB} = Coeficiente de difusión [=] cm^2/seg

Los valores recomendados para ψ_B son:

2.6 ----- Para el agua

1.9 ----- " Metanol

1.5 ----- " Etanol

1.0 ----- " Benceno, heptano, éter y otros solventes-
no asociados.

Esta ecuación no es aplicable para electrolitos y es válida sola--

mente a bajas concentraciones, no es recomendable para solventes - de alta viscosidad. La ecuación conduce a buenos resultados solo - para disoluciones diluidas de solutos no disociados, en cuyo caso, el error es aproximadamente entre \pm 10%.

Lusis y Ratcliff (50), recomiendan para el parámetro de asociación del solvente, los siguientes valores:

- 3.3 ----- Para metanol y etanol
5.1 ----- Para alcoholes altos

4.2.4.- METODO DE SCHEIBEL

La correlación de Scheibel para el cálculo de mezclas binarias diluidas propone (49), la eliminación del factor de asociación dentro de la ecuación de Wilke-Chang, por constantes específicas para agua, benceno y otros disolventes, la ecuación propuesta es:

$$D_{AB} = \frac{K^* T}{\mu_B V_A^{1/3}} \dots\dots\dots(4.20)$$

Donde, para casos generales:

$$K^* = 8.2 \times 10^{-8} \left(1 + \left[\frac{3 V_B}{V_A} \right]^{2/3} \right)$$

K^* = Constante de Scheibel

V = Volumen molar

T = Temperatura

μ = Viscosidad

Para el caso del agua como disolvente y si $V_A < V_B$, se utiliza :

$$K^* = 25.2 \times 10^{-8}$$

Para el caso del benceno como disolvente y si $V_A < 2V_B$, se utiliza:

$$K^* = 18.9 \times 10^{-8}$$

Para el caso de otros disolventes y si $V_A < 2.5 V_B$:

$$K^* = 17.5 \times 10^{-8}$$

Para temperaturas entre 10 y 30°C el error promedio reportado es del 20% (46).

4.2.5.- METODO DE OTHMER Y THAKAR

La correlación empírica propuesta por estos autores es bastante sen

cilla y es aplicable para el cálculo de coeficientes de difusión binaria para sistemas acuosos diluidos, gases y solutos orgánicos en agua. La ecuación propuesta (42), es una función de la viscosidad del agua y el volumen molar del soluto.

$$D_{AB} = 14.0 \times 10^{-5} \mu_B^{-1.1} V_A^{-0.6} \dots\dots(4.21)$$

Donde:

V_A = Volumen molar del soluto A [=] $\text{cm}^3/\text{g mol}$

μ_B = Viscosidad del agua, a la temperatura en cuestión [=] $^\circ\text{C}$

Esta ecuación es aplicable únicamente para sistemas acuosos, no predice la dependencia de la temperatura, presenta errores promedio del 14%.

Así también como en el caso de la ecuación de Wilke-Chang, Hayduk y Laudie (50), mencionan que después de investigar en 87 sustancias encontraron que los valores de las exponenciales en la ecuación de Othmer y Thakar deben ser :

De un valor de 14.0 a 13.26, de -1.1 a -1.4, y de -0.6 a -0.589. Reportan que con estos valores se encuentran errores promedio entre el 10% al 15%.

Akgerman y Gainer (1), nos reportan que Othmer y Thakar observaron que el $\log D_{AB}$ es una función lineal del $\log \mu_B$, por lo que proponen:

$$D_{AB} = \frac{1.4 \times 10^{-4}}{\nu_A^{0.6} \mu_B \mu_W^{1.1} \left[\frac{\Delta H_{\text{vap B}}}{\Delta H_{\text{vap W}}} \right]}$$

Donde:

- μ_W = Viscosidad del agua a la temperatura de interés.
- $\Delta H_{\text{vap B}}$ = Entalpía de vaporización del solvente B
- $\Delta H_{\text{vap W}}$ = Entalpía de vaporización del agua

4.2.6.- METODO DE KING, HSUEH Y MAO.

Este método se basa en el uso de una ecuación empírica, que obtuvieron estos autores después de investigar con 215 sustancias y es aplicable para mezclas de sistemas binarios diluidos. Reportan un error promedio del 19.5%, la ecuación propuesta (50), es:

$$\frac{D_{AB} \mu_B}{T} = 4.4 \times 10^{-8} \left(\frac{\nu_B}{\nu_A} \right)^{1/6} \left(\frac{\Delta H_B}{\Delta H_A} \right)^{1/2} \dots (4.22)$$

Donde:

- μ_B = Viscosidad del solvente [=] cp

ΔH_B y ΔH_A = Entalpias de vaporización al punto normal de
 [=] $\frac{\text{g cal}}{\text{g mol}}$

T = Temperatura

V_A y V_B = Volumen molar de A y B

Los autores nos indican que esta fórmula que ellos proponen, ya no es recomendable cuando:

$$\frac{D_{AB}^0}{T} = \text{Es más que } 1.5 \times 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{seg} \text{ } ^\circ\text{K}}$$

4.2.7.- METODO DE REDDY Y DORASWAMY

Para el cálculo de coeficientes de difusión de sistemas binarios - líquidos diluidos, Reddy y Doraswamy, se basan en el uso de una ecuación empírica (50), que obtienen como resultado de probar o estudiar a 96 sustancias, reportando un error promedio del 15%, la ecuación propuesta es:

$$\frac{D_{AB}^0}{T} = K_{RS} \frac{M_B^{1/2}}{(V_A V_B)^{1/3}} \dots\dots\dots (4.23)$$

Donde:

- μ_B = Viscosidad del solvente
 M_B = Peso molecular del solvente
 V_A y V_B = Volúmen molar de A y B
 T = Temperatura
 K_{RS} = Constante

Donde : $K_{RS} = 8.5 \times 10^{-8}$ si $\frac{V_B}{V_A}$ es más grande que 1.5

$K_{RS} = 10 \times 10^{-8}$ si $\frac{V_B}{V_A}$ es más chico que 1.5

4.2.8.- METODO DE LUSIS Y RATCLIFF

Para el cálculo de coeficientes de difusión mutuo a dilución infinita - para el caso de líquidos, Lulis y Ratcliff (20), sugieren una ecuación - la cual expresa al grupo $D_{AB}^{\circ} \sqrt{V_B} / T$, como una función de el radio de los volúmenes molares de el soluto y el solvente :

$$\frac{D_{AB}^{\circ} \sqrt{V_B}}{T} = 8.52 \times 10^{-10} (V_B)^{-1/3} \left[1.40 \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{1/3} + \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \right] \dots (4.24)$$

Donde :

V_A y V_B = Volúmenes molares [=] $\text{cm}^3 / \text{g mol}$

η_B = Viscosidad de B [=] cp

T = Temperatura

D_{AB}° = Coeficiente de difusión muto a dilución infinita ($x_A \rightarrow 0$)

Con esta ecuación se ha observado que se obtienen mejores resultados para algunos sistemas que con otras correlaciones empíricas. Presenta errores apreciables cuando se calcula D_{AB}° para moléculas de cadena corta en solventes de cadena larga, 39% de error para el valor de la difusividad del hexano en hexadecano. También presenta errores cuando se utiliza la ecuación para el cálculo en sistemas asociados, otra limitante, es que la desviación se incrementa cuando se incrementa la viscosidad del solvente.

Lusis y Ratcliff en 1971, desarrollaron otra ecuación para sistemas en los cuales un complejo 1:1 es formado, este complejo se forma en los sistemas en los cuales uno de los componentes contiene un átomo de hidrógeno activo, pero no átomos donadores (por ejemplo: CHCl_3) y el otro componente contiene átomos donadores, pero no átomos activos de hidrógeno (por ejemplo: ésteres, éteres, cetonas y aldehidos).

$$D_{AB}^\circ = \frac{1}{1 + K} D_{A_1} + K D_{A_1 B_1} \quad \dots\dots\dots(4.25)$$

Donde:

K es una constante de asociación la cual puede ser determinada a partir de los datos de equilibrio líquido-vapor.

$$K = \frac{1 - \gamma_A^u}{\gamma_A^o}$$

Donde: γ_A^u es el coeficiente de actividad a dilución infinita, D_{A1} y D_{A1B1} pueden ser calculados mediante las siguientes ecuaciones empíricas.

$$\frac{D_i \nu_B}{T} = 8.52 \times 10^{-10} \nu_B^{-1/3} 1.40 R_i^{1/3} + R_i \dots \dots (4.26)$$

Donde:

$$R_i = \frac{\nu_B}{\nu_A} \quad \text{Si } i = A_1$$

$$R_i = \frac{\nu_B}{\nu_A + \nu_B} \quad \text{Si } i = A_1, B_1$$

Después de checar la ecuación (4.25), los autores encontraron un error promedio del 6%.

El cálculo de coeficientes de difusión a concentraciones que no sean soluciones diluidas, es muy importante. Por lo que la difusividad mutua D_{AB} ha sido relacionada con los dos valores límites ---- D_{AB}^o y D_{AB}^∞ , estos valores límites pueden ser calculados por ecuaciones empíricas o semiempíricas y obtenidos experimentalmente. Para sistemas termodinámicamente ideales o casi ideales, se ha encontrado que D_{AB} es una función lineal de la composición, por lo que -

la fracción mol tiene que ser usada, se ha visto también que para algunos sistemas la fracción peso dá mejor resultado, basado en és to, algunos autores sugieren la siguiente ecuación para sistemas - ideales o casi ideales (20):

$$D_{AB} = X_B D_{AB}^o + X_A D_{AB}^{oo} \dots\dots\dots(4.27)$$

CORRELACION DE VIGNES:

Vignes en 1966 (20), encontró para una variedad de sistemas binarios que los coeficientes de difusión corregidos por la actividad-son funciones exponenciales de la fracción mol, por lo que propone

$$\frac{D_{AB}}{\beta} = (D_{AB}^o)^{X_B} (D_{AB}^o)^{X_A} \dots\dots\dots(4.28)$$

Esta ecuación predice valores mas bajos que los experimentales.

ECUACION DE LEFFLER Y CULLINANS:

Cullinan en 1966, observó que la correlación de Vignes, puede ser-relacionada con las bases de la teoría de Eyring, si la energía de activación ΔG_D es considerada como una función lineal de la fracción mol y si λ es considerada que no varía con la composición (λ = conductividad térmica).

Ademas de considerar que λ es constante, Leffler y Cullinan proponen :

$$\lambda = \lambda_A^{x_A} \lambda_B^{x_B} \dots \dots \dots (4.29)$$

Donde λ_A y λ_B , corresponden a los componentes puros.

Combinando ésto con la ecuación de Eyring

$$\frac{D_{AB} \eta_L}{\beta} = \frac{KT}{\lambda} \exp (\Delta G_{V\ddagger} - \Delta G_{D\ddagger}) / RT$$

$$\therefore \frac{D_{AB}}{\beta} = (D_{AB}^{\infty} \eta_A)^{x_A} (D_{AB}^{\infty} \eta_B)^{x_B} \dots \dots \dots (4.30)$$

Esta ecuación predice mejores valores que la ecuación de Vignes, pero - para sistemas n-alkanos, predice valores más grandes y la de Vignes -- presenta mayor exactitud.

RATHBUN Y BABB'S :

En 1966 proponen la siguiente ecuación para sistemas binarios

$$D_{AB} = \left[(D_{AB}^{\circ} X_B) + (D_{AB}^{\infty} X_A) \right] \left(\frac{d \ln a}{d \ln X} \right)^S \dots\dots\dots(4.31)$$

Donde S, es un parámetro ajustable e igual a 0.6 para sistemas binarios que contienen un compuesto asociado y un compuesto no polar

Rathbun y Babb, sugieren un valor para S = 0.3, para sistemas que presentan desviaciones negativas a la ley de Raoult.

HALUSKA Y COLVER'S :

Proponen que el coeficiente de fricción ξ_{AB} puede estimarse de la siguiente manera:

$$\xi_{AB} = \nu \frac{X_A}{\nu_A} \xi_{AB}^{\infty} + \frac{X_B}{\nu_B} \xi_{AB}^{\circ} \quad \text{Donde:}$$

$$\xi_{AB}^{\circ} = \frac{RT V_B^{\circ}}{D_{AB}} \quad \text{Y} \quad \xi_{AB}^{\infty} = \frac{RT V_A^{\circ}}{D_{AB}^{\infty}}$$

Usando esencialmente la ecuación de Hartley y Crank, obtienen:

$$D_{AB} = \frac{\nu_A \nu_B RT (V_A^{\circ} X_A + V_B^{\circ} X_B)}{\nu (X_A \nu_B \xi_{AB}^{\infty} + X_B \nu_A \xi_{AB}^{\circ})} \dots\dots\dots(4.32)$$

5.- ANALISIS DE METODOS

5.1.- MEZCLAS BINARIAS GASEOSAS.

Como podemos observar existen un gran número de correlaciones y métodos para la evaluación de la propiedad de transporte, coeficientes de difusión de compuestos puros ó sus mezclas, pero el campo de aplicación de éstos son muy reducidos debido a la poca generalidad de los métodos, ya que sólo pueden ser utilizados en sistemas cuyas características estén bien definidas.

Por lo que existen varios enfoques para la predicción de los coeficientes de difusión, uno de ellos corresponde a los modelos basados en el principio de estados correspondientes, los cuales parten de análisis dimensionales. Otro enfoque es el de los modelos basados en la teoría cinética molecular. Otro está basado en los métodos de contribución de grupos y el último dado por sus métodos empíricos.

Para generalizar podemos decir que existen dos teorías que han sido ampliamente desarrolladas para la predicción de los coeficientes de difusión de mezclas binarias de gases, de bajas presiones - hasta presiones moderadas y que son la Teoría Cinética y la Teoría de Chapman y Enskog.

De las correlaciones, el Método de Fuller, Schettler y Giddings, - parece ser la correlación empírica más confiable debido a que está basada en mas datos. Este método no es aplicable a compuestos polares, ni a bajas temperaturas y no puede distinguir a los isómeros.

Básicamente la gran mayoría de los estudios, métodos y correlaciones existentes para el cálculo de los coeficientes de difusión de mezclas binarias gaseosas, únicamente aplican para mezclas a bajas presiones y a bajas densidades.

La difusividad D_{AB} de un sistema binario, es una función de la temperatura, presión y composición. Y para mezclas gaseosas binarias a baja presión D_{AB} es inversamente proporcional a la presión, aumenta con la temperatura y es casi independiente de la composición. A presiones elevadas, D_{AB} ya no disminuye linealmente con la presión.

En casi todas las expresiones para la estimación de coeficientes de actividad nos encontramos a la densidad como un parámetro y esto nos causa dificultades, debido a que en bajas densidades, ésta se expresa en moles de volumen y es independiente de la composición, sin embargo a densidades altas las mezclas no se comportan idealmente por lo que la densidad depende de la composición.

Es por esto, la falta de métodos que apliquen a altas presiones y a altas densidades, aunque ya se han hecho intentos por generalizar los métodos ya existentes con algunos ajustes y modificaciones pero hasta la fecha no lo han logrado plenamente.

En el método de Hirschfelder, Bird y Spatz, la única diferencia con la ecuación de la teoría de Chapman Enskog, es la utilización de otra regla de mezclado para el cálculo del peso molecular de la mezcla.

Para el método de Fuller, Schettler y Giddings, la diferencia con el método de Hirschfelder, Bird y Spatz es el que reemplaza el valor de la colisión integral (σ), por el valor de un volumen difusional.

5.2.- MEZCLAS LIQUIDAS.

Así también como en el caso de mezclas binarias gaseosas para el cálculo del coeficiente de difusión de mezclas binarias líquidas - existen un gran número de métodos, ésto a su vez también, es originado por la poca generalidad de los mismos, ya que solamente aplican para casos específicos.

En el caso de los líquidos, la falta de una teoría rigurosa para el cálculo de la difusión es causada por la difícil interpretación del acomodo de las moléculas debido a que éstas en los líquidos - están densamente empaçadas y fuertemente atrapadas por campos de fuerza de moléculas vecinas, motivando con ésto, que los valores de D_{AB} para líquidos sean mucho más pequeños que para los gases.

Por lo que solamente existen dos teorías aproximadas para el cálculo de D_{AB} en mezclas binarias líquidas que resultan útiles para conocer el orden de magnitud de los cálculos y son la teoría hidrodinámica y la teoría de Eyring.

Mediante un trámite sencillo la teoría hidrodinámica obtiene expresiones para el coeficiente de difusión de moléculas esféricas en -- disoluciones diluidas, la teoría predice que D_{AB} , debe variar y -- con el tamaño de la especie que difunde y sugiere que la forma de la especie que difunde puede ser muy importante dado que el factor se hace aproximadamente el doble cuando la relación de la longitud a la anchura de un cuerpo pasa de 1 a 10.

Se observa también que como en el caso de mezclas binarias gaseosas, básicamente todas las formas de cálculo para el coeficiente de difusión para líquidos solamente aplican para situaciones de bajas presiones hasta presiones moderadas y a bajas concentraciones o dilución infinita. Por lo que se necesita de mayor estudio en los

casos de altas presiones y altas concentraciones para las fases líquida y gaseosa y para sus mezclas. De las correlaciones estudiadas, podemos decir que la de Wilke y Chang es la más generalizada ya que aplica para el cálculo de D_{AB} de gases y solutos orgánicos en agua, difusión de agua en solventes orgánicos y difusión en sistemas orgánicos.

Existen numerosas correlaciones como ya hemos visto y comparaciones entre éstas, inclusive con correlaciones por viscosidad (23,--29) otros han estudiado el efecto de la temperatura (24), otros estiman los coeficientes de difusión de la concentración como Vignes (55), Leeffler (13) pero hasta la fecha no se ha logrado que sean métodos generales.

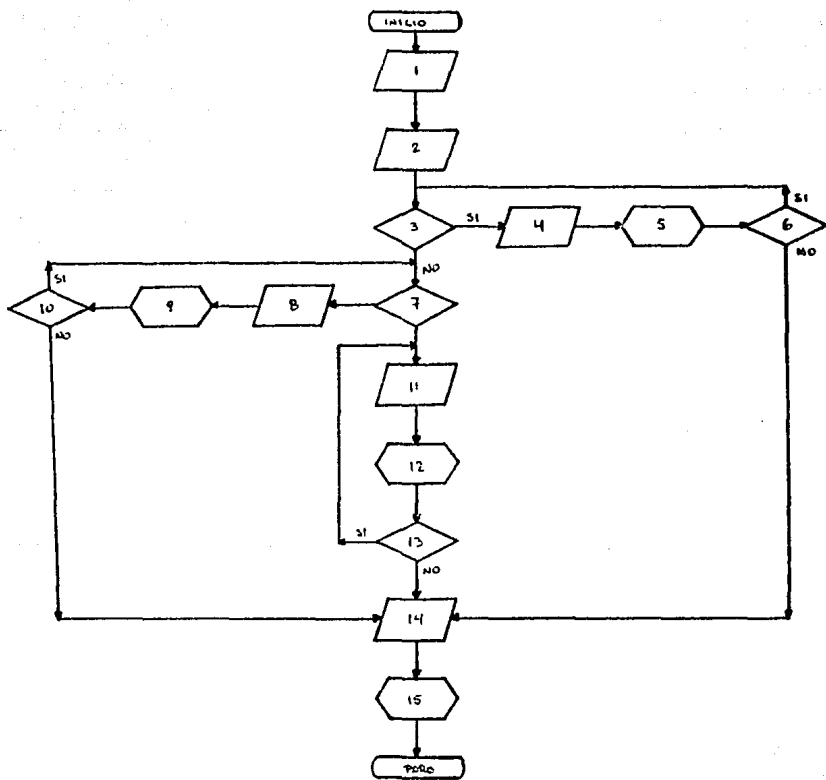
6.- DIAGRAMA DE FLUJO

El programa de cómputo se realizó en una computadora personal Printaform 5015 en Fortran 77 y con una impresora Electrón JR, este -- programa consta de 3 partes principales, para el cálculo de los -- coeficientes de difusión de mezclas binarias de componentes no --- electrolitos, para sistemas gas-gas, para sistemas líquido-líquido y mezclas de ambos.

El diagrama de flujo se representa en la siguiente figura y la descripción del mismo es:

- 1.- Lectura de las condiciones de cálculo, impresión y paro.
- 2.- Lectura de los datos y propiedades de los componentes a calcular.
- 3.- Determinar si la mezcla es gaseosa.
- 4.- Como el sistema es gas-gas, que imprima los datos iniciales -- bajo esta condición.
- 5.- Llamado a la subrutina (Gas-Gas), para el cálculo de los coefi-cientes de mezclas gaseosas.
- 6.- Determinar si se requiere hacer el cálculo de los coeficien---tes a otra presión y temperatura.
- 7.- Determinar si la mezcla es líquida.
- 8.- Como el sistema es líquido-líquido, que imprima los datos ini-ciales bajo esta condición.

FIGURA 1.- DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROGRAMA DE COMPUTO.



- 9.- Llamado a la subrutina (Liq-Liq), para el cálculo de los coeficientes de mezclas líquidas.
- 10.- Preguntar si se requiere hacer el cálculo de los coeficientes a otra presión y temperatura.
- 11.- Como el sistema por lo tanto es gas-líquido, que imprima los datos iniciales bajo esta condición.
- 12.- Llamado a la subrutina (Gas-Liq), para el cálculo de los coeficientes de mezclas gas-líquido.
- 13.- Preguntar si se requiere hacer el cálculo de los coeficientes a otra presión y temperatura.
- 14.- Impresión de los valores obtenidos de los coeficientes para los sistemas gas-gas, líquido-líquido y gas-líquido.
- 15.- Llamado de la subrutina para la realización de gráficas con los valores obtenidos.
- 16.- Fin y paro.

SUBROUTINA GAS-GAS

- 1.- Teoría de Chapman-Enskog.
- 2.- Método de Hirschfelder, Bird y Spotz.
- 3.- Método de Fuller, Schettler y Giddings.
- 4.- Método de Mason y Monchick.

SUBROUTINA LIQ-LIQ.

- 1.- Cálculo mediante la teoría de Stokes-Einstein.
- 2.- Teoría de Eyring.
- 3.- Método de Wilke-Chang.
- 4.- Método de Scheibel.
- 5.- Método de Ohtmer-Thakar.
- 6.- Método de Reddy-Doraishwamy.

SUBROUTINA GAS-LIQ.

- 1.- Cálculo mediante el método de Akgerman-Gainer.
- 2.- Método de Wilke-Chang.
- 3.- Teoría de Stokes-Einstein.
- 4.- Teoría de Eyring.
- 5.- Método de Ohtmer-Thakar.

7.- ANALISIS DE RESULTADOS.

7.1.- MEZCLA DE GASES.

TEMP.	D_{AB}	H,B,S	F,S,G	CH -E	M -M
°K	cm^2/seg	4.1.2	4.1.3	3.1.2	4.1.5
298	0.0862	0.08445	0.09256	0.2679	0.2679
303	0.0893	0.08724	0.09530	0.2770	0.2720
313	0.0941	0.09294	0.10087	0.2936	0.2929
323	0.1013	0.09879	0.10658	0.3127	0.3123
333	0.1065	0.10480	0.11242	0.3326	0.3326

TABLA 2.- PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE GASES PARA EL SISTEMA METANO-HEXANO.

COEFICIENTES DE DIFUSION SISTEMA METANO-HEXANO

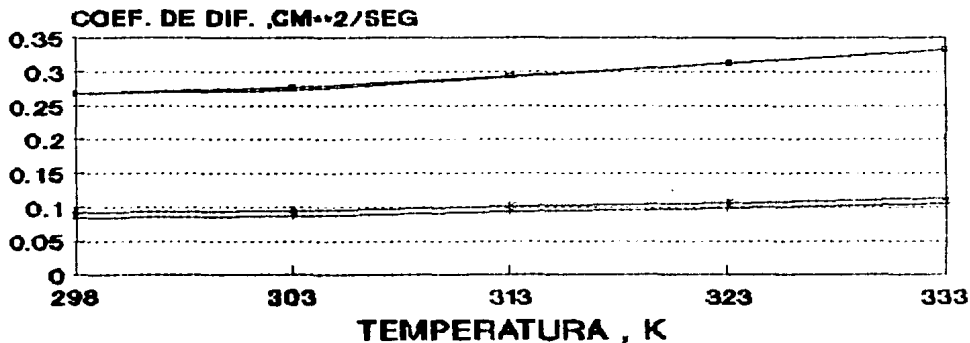


FIGURA 2

— EC.MABON

— EC.HIRSCHFELDER

— EC.FULLER

— EC.CHAPMAN

• EXP.

GAS-GAS

TEMP.	D_{AB}	H,B,S	F,S,G	CH -E	M - M
°K	cm^2/seg	4.1.2	4.1.3	3.1.2	4.1.5
293	0.2000	0.1808	0.191	0.188	0.2658
360	0.2685	0.2536	0.2739	0.270	0.3823
430	0.3521	0.3381	0.3738	0.369	0.5229
500	0.4608	0.4285	0.4868	0.480	0.6795
570	0.5483	0.5222	0.6122	0.602	0.8512

TABLA 3.- PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE GASES PARA EL SISTEMA ARGÓN - OXÍGENO.

COEFICIENTES DE DIFUSION SISTEMA ARGON-OXIGENO

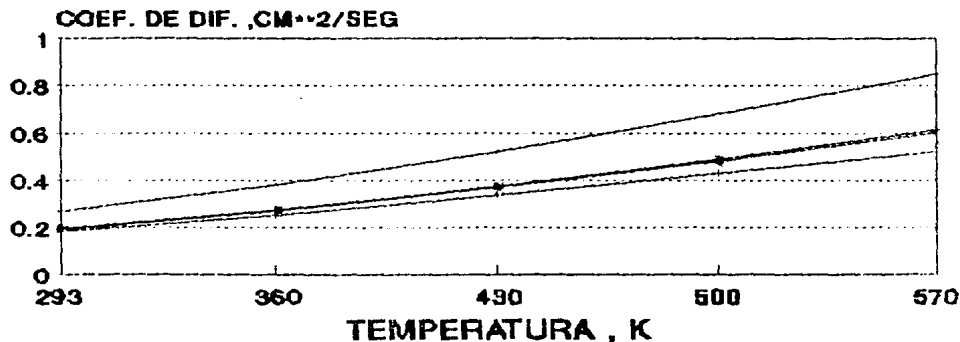


FIGURA 3

--- EC.MASON

— EC.HIRSCHFELDER

-·- EC.FULLER

- - - EC.CHAPMAN

· EXP.

TEMP.	D_{AB}	H,B,S	F,S,G	CH - E	M -M
°K	cm ² /seg	4.1.2	4.1.3	3.1.2	4.1.5
288	0.694	0.622	0.650	0.665	0.666
350	0.929	0.852	0.914	0.935	0.935
420	1.217	1.131	1.258	1.2851	1.285
490	1.538	1.418	1.647	1.6550	1.656
560	1.912	1.703	2.081	2.097	2.097

TABLA 4.- PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE GASES PARA - EL SISTEMA HIDROGENO- METANO.

COEFICIENTES DE DIFUSION SISTEMA HIDROGENO-METANO

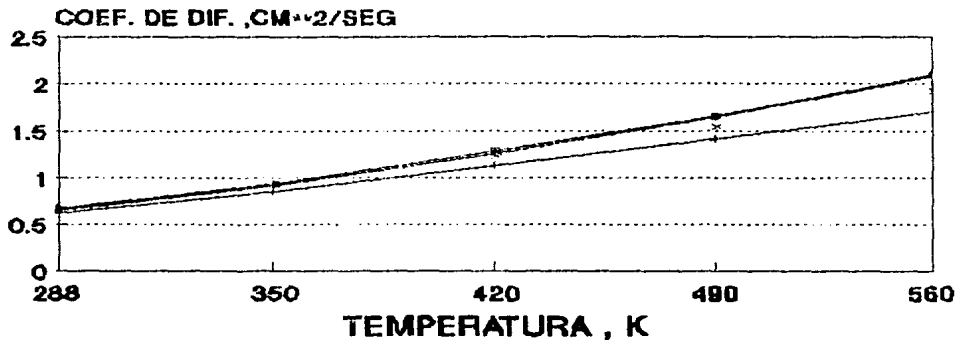


FIGURA 4

— EC.MABON
— EC.CHAPMAN

— EC.HIRSCHFELDER
— EC.FULLER
* EXP.

GAS-GAS

TEMP.	D_{AB}	H,B,S	F,S,G	CH - E	M - M
°K	cm ² /seg	4.1.2	4.1.3	3.1.2	4.1.5
298	0.783	0.752	0.912	0.756	0.725
358	1.085	1.060	1.257	1.059	1.018
473	1.723	1.761	2.047	1.764	1.755
533	1.991	2.049	2.523	2.197	2.096

TABLA 5.- PREDICION DE COEFICIENTES DE DIFUSION DE GASES PARA - EL SISTEMA HIDROGENO - AMONIACO.

COEFICIENTES DE DIFUSION SISTEMA HIDROGENO-AMONIACO

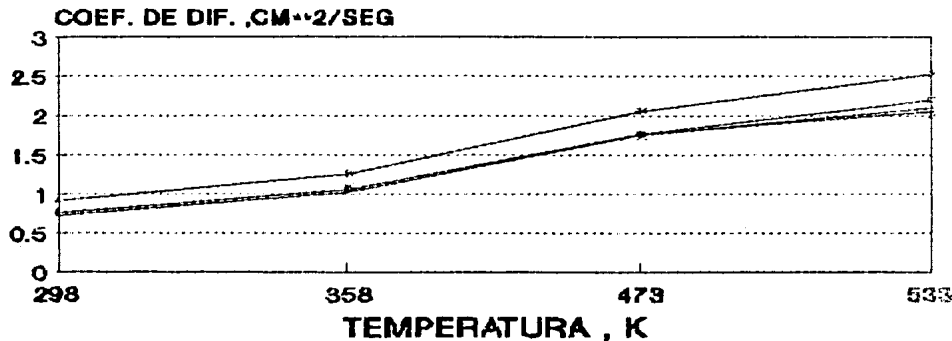


FIGURA 5

— EC.MABON

+ EC.HIRSCHFELDER

x EC.FULLER

o EC.CHAPMAN

x EXP.

7.2.- MEZCLA DE LIQUIDOS.

TEMP.	EXP.					
	D_{AB} -5 $\times 10$	W - CH -5 $\times 10$	S -5 $\times 10$	S - E -9 $\times 10$	E -7 $\times 10$	R-D -5 $\times 10$
$^{\circ}K$	cm^2/seg	4.2.3	4.2.4	3.2.1	3.2.2	4.2.7
298	1.920	1.901	1.940	09.090	2.007	1.887
308	2.180	2.183	2.228	10.439	2.304	2.167
318	2.609	2.646	2.701	12.652	2.793	2.626
328	3.025	3.062	3.126	14.642	3.232	3.039
338	3.413	3.497	3.569	16.723	3.691	3.470

TABLA 6.- PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE LIQUIDOS PARA - EL SISTEMA TETRACLORURO DE CARBONO - BENCENO.

COEFICIENTES DE DIFUSION SISTEMA CCL4-BENCENO

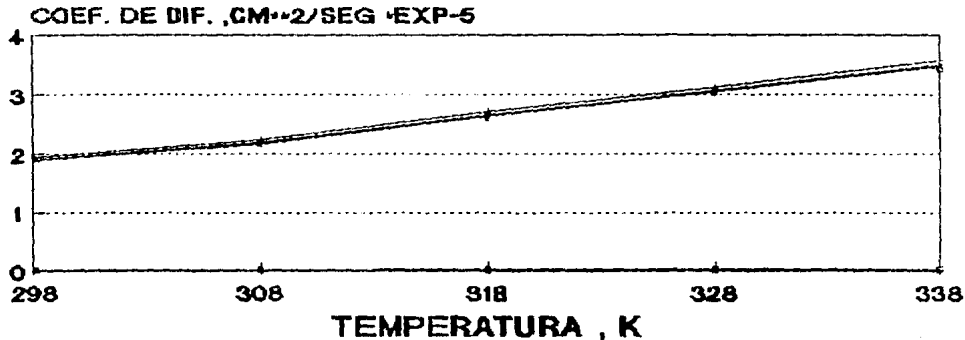


FIGURA 6

— EC.WILKE

+ EC.SCHEIBEL

x EC.STOKES

o EC.EYRING

— EC.REDDY

· EXP

LIQUIDO-LIQUIDO

TEMP.	EXP D _{AB} -5 x10	W - CH -5 x10	S -5 x10	S-E -9 x10	E -7 x10	R-D -5 x10
°K	cm ² /seg	4.2.3	4.2.4	3.2.1	3.2.2	4.2.7
288	3.000	2.717	2.864	1.179	1.684	1.8148
303	3.653	3.379	3.562	1.466	2.097	2.2560
318	4.527	4.334	4.569	1.881	2.687	2.8940
333	4.979	5.106	5.382	2.216	3.165	3.4100

TABLA 7.- PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE LÍQUIDOS PARA -
EL SISTEMA ETANOL - TOLUENO.

COEFICIENTES DE DIFUSION SISTEMA ETANOL-TOLUENO

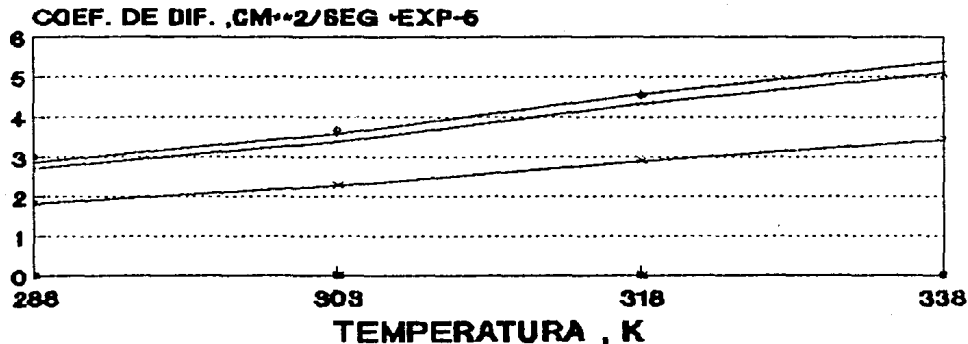


FIGURA 7

— EC.WILKE
— EC.EYRING

— EC.SCHEIBEL
— EC.REDDY

— EC.STOKES
· EXP

LIQUIDO-LIQUIDO

TEMP.	D_{AB} -5 x10	W - CH -5 x10	S -5 x10	R - D -5 x10
°K	cm^2/seg	4.2.3	4.2.4	4.2.7
298	1.132	2.854	1.779	1.5040
308	1.846	3.606	2.248	1.9000
318	2.413	4.787	2.984	2.522
328	2.762	5.317	3.315	2.802
338	3.479	6.850	4.270	3.609

TABLA 8.- PREDICION DE COEFICIENTES DE DIFUSION DE LIQUIDOS
PARA EL SISTEMA AGUA - ETANOL.

COEFICIENTES DE DIFUSION SISTEMA AGUA-ETANOL

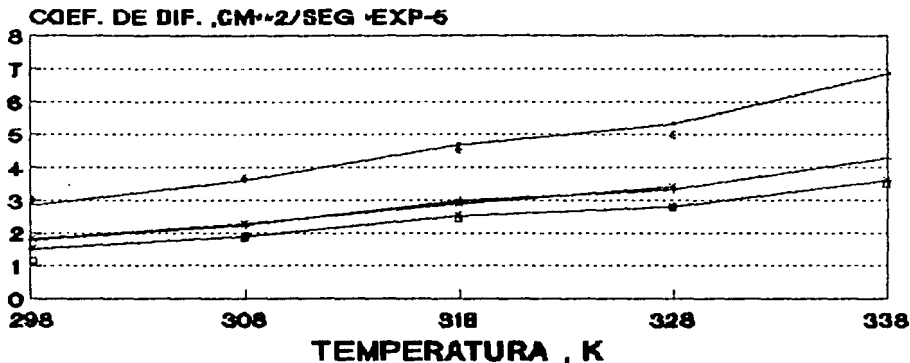


FIGURA 8

— EC.WILKE + EC.SCHEIBEL x EC.REDDY o EXP.

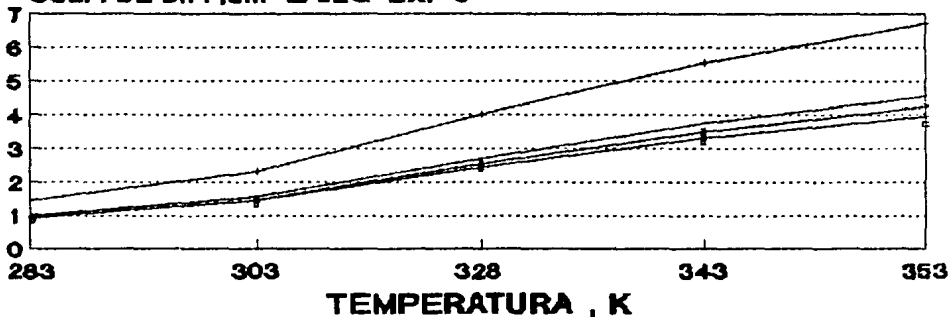
LIQUIDO-LIQUIDO

TEMP.	D_{AB} -5 x10	W - CH -5 x10	S -5 x10	O - T -5 x10	R- D -5 x10
°K	cm ² /seg	4.2.3	4.2.4	4.2.5	4.2.7
283	0.840	0.990	1.463	0.946	0.926
303	1.334	1.559	2.304	1.446	1.458
328	2.397	2.707	4.001	2.432	2.531
343	3.188	3.751	5.544	3.314	3.507
353	3.735	4.542	6.713	3.963	4.246

TABLA 9.- PREDICION DE COEFICIENTES DE DIFUSION DE LIQUIDOS PARA EL SISTEMA ETANOL - AGUA.

COEFICIENTES DE DIFUSION SISTEMA ETANOL-AGUA

COEF. DE DIF. ,CM²/SEG ·EXP-6



81

FIGURA 9

— EC.WILKE
□ EXP.

+ EC.SCHEIBEL
x EC.OTTMER

— EC.REDDY

LIQUIDO-LIQUIDO

7.3.- MEZCLA DE GASES Y LIQUIDOS GAS SOLUTO DISOLVIENDOSE EN UN -
LIQUIDO SOLVENTE.

DIOXIDO DE CARBONO - AGUA.

TEMP.	EXP D_{AB}	A-G	W-C	S-I	EYR	Q-T
	$\frac{5}{x10}$	4.1.6	4.2.3	3.2.1	3.2.2	4.2.5
10	1.30	1.339	1.313	0.676	1.573	0.975
15	1.40	1.554	1.540	0.784	1.834	1.302
20	1.85	1.813	1.813	0.925	2.146	1.739
25	1.94	2.017	2.037	1.028	2.425	2.153
30	2.29	2.288	2.312	1.167	2.748	2.702
40	2.75	2.832	2.915	1.485	3.465	4.070
50	3.24	3.466	3.596	1.814	4.276	5.832

$$T = ^\circ\text{C} \quad D_{AB} = \text{cm}^2/\text{seg.}$$

EL PORCENTAJE DE ERROR SE CALCULA DE LA SIGUIENTE MANERA:

$$\% \text{ DESVIACION} = \frac{\text{VALOR EXP.} - \text{VALOR CALCULADO} \times 100}{\text{VALOR EXPERIMENTAL}}$$

TABLA 10.- PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE GASES Y LIQUIDOS PARA EL SISTEMA DIOXIDO DE CARBONO - AGUA.

COEFICIENTES DE DIFUSION SISTEMA CO2-AGUA

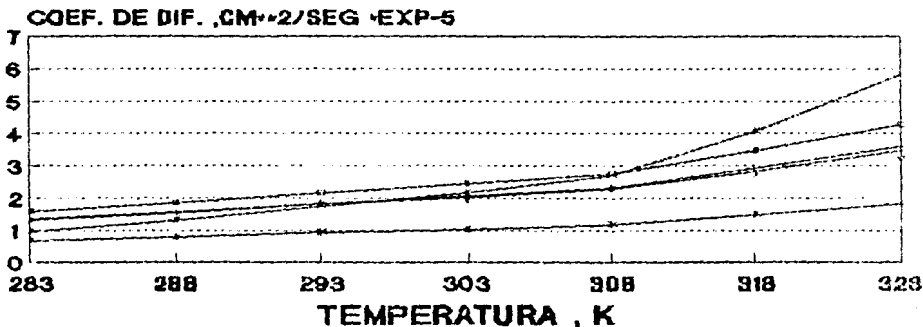


FIGURA 10

EC.AKGERMAN

EC.WILKE

EC.STOKES

EC.EYRING

EC.OTHMER

EKP.

GAS-LIQUIDO

NITROGENO - AGUA

TEMP.	D_{AB}	A-G	W-C	S-I	EYR	Q-T
	5×10	4.1.6	4.2.3	3.2.1	3.2.2	4.2.5
10	1.34	1.567	1.542	0.683	1.567	1.018
15	1.94	1.600	1.629	0.814	1.843	1.377
20	2.00	2.200	1.980	0.980	2.220	1.960
25	2.25	2.385	2.160	1.080	2.143	2.272
30	3.47	2.706	2.463	1.214	2.776	2.845
40	4.30	3.397	3.096	1.548	3.483	4.300
50	5.10	4.131	3.825	1.887	4.284	6.120

T = °C D_{AB} = cm²/seg.

TABLA 11.- PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE GASES Y LÍQUIDOS PARA EL SISTEMA NITRÓGENO - AGUA

COEFICIENTES DE DIFUSION SISTEMA N2- AGUA

COEF. DE DIF. ,CM²/SEG *EXP-5

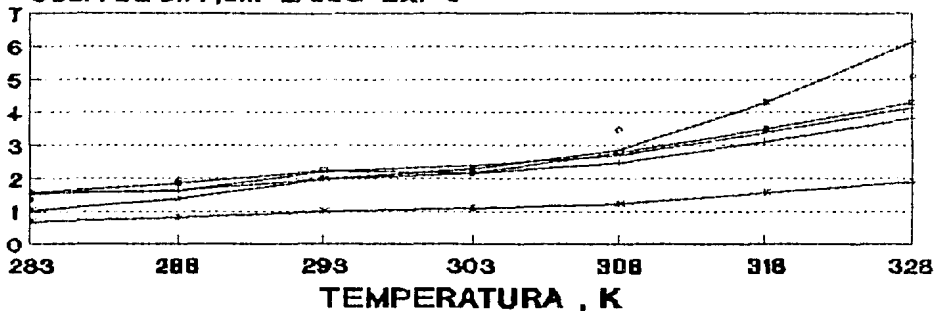


FIGURA 11

— EC.AKGERMAN

—+ EC.WILKE

—← EC.STOKES

—→ EC.EYRING

—→ EC.OTHMER

· EXP.

GAS-LIQUIDO

METANO - AGUA

TEMP.	D_{AB}	A-G	W-C	S-I	EYR	Q-T
	5×10	4.1.6	4.2.3	3.2.1	3.2.2	4.2.5
10	1.90	1.902	1.444	0.703	1.577	1.064
20	2.40	2.544	1.968	0.960	2.136	1.872
30	3.00	3.270	2.550	1.230	2.760	2.970
40	4.20	4.153	3.192	1.554	3.486	4.410
50	4.70	5.029	3.948	1.927	4.277	6.345
60	6.70	6.097	4.757	2.345	5.226	8.911

T = °C D_{AB} = cm²/seg.

TABLA 12.- PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE GASES Y LÍQUIDOS PARA EL SISTEMA METANO - AGUA.

COEFICIENTES DE DIFUSION SISTEMA METANO-AGUA

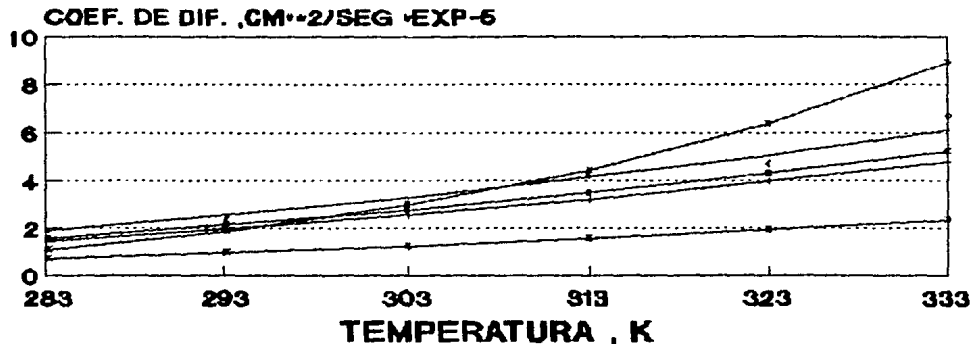


FIGURA 12

— EC. ANGERMAN

—|— EC. WILKE

—|— EC. STOKES

—□— EC. EYRING

—×— EC. OTHMER

—○— EXP.

GAS-LIQUIDO

ETANO - AGUA

TEMP.	D_{AB}	A-G	W-C	S-I	EYR	Q-T
	5×10	4.1.6	4.2.3	3.2.1	3.2.2	4.2.5
10	1.60	1.392	1.040	0.592	1.584	1.520
20	2.30	1.863	1.403	0.805	2.139	1.334
30	2.80	2.408	1.820	1.036	2.772	2.128
40	3.80	3.002	2.280	1.292	3.496	3.192
50	4.10	3.649	2.829	1.599	4.264	4.551
60	4.90	4.361	3.381	1.911	5.145	6.370

$$T = \text{°C} \quad D_{AB} = \text{cm}^2/\text{seg.}$$

TABLA 13.- PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE GASES Y LIQUIDOS PARA EL SISTEMA ETANO - AGUA.

COEFICIENTES DE DIFUSION SISTEMA ETANO-AGUA

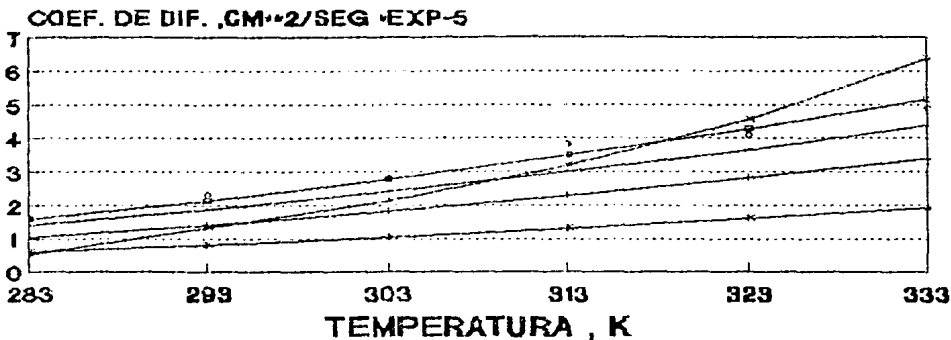


FIGURA 13

— EC.AKGERMAN

+ EC.WILKE

— EC.STOKES

○ EC.EYRING

→ EC.OTHMER

· EXP.

GAS-LIQUIDO

DIOXIDO DE CARBONO - ETANOL

TEMP.	D_{AB}	A-G	W-C	S-I	EYR	Q-T
	$\frac{5}{\times 10}$	4.1.6	4.2.3	3.2.1	3.2.2	4.2.5
6	2.43	1.239	1.360	0.583	0.923	0.729
10	2.78	1.306	1.473	0.611	0.973	0.889
15	3.02	1.479	1.630	0.694	1.087	1.117
20	3.40	1.632	1.836	0.748	1.224	1.428
25	3.42	1.816	2.052	0.855	1.368	1.778
30	3.69	2.029	2.287	0.922	1.513	2.140

$$T = ^\circ\text{C} \quad D_{AB} = \text{cm}^2/\text{seg.}$$

TABLA 14.- PREDICION DE COEFICIENTES DE DIFUSION DE GASES Y LIQUIDOS PARA EL SISTEMA DIOXIDO DE CARBONO - ETANOL.

COEFICIENTES DE DIFUSION SISTEMA CO2-ETANOL

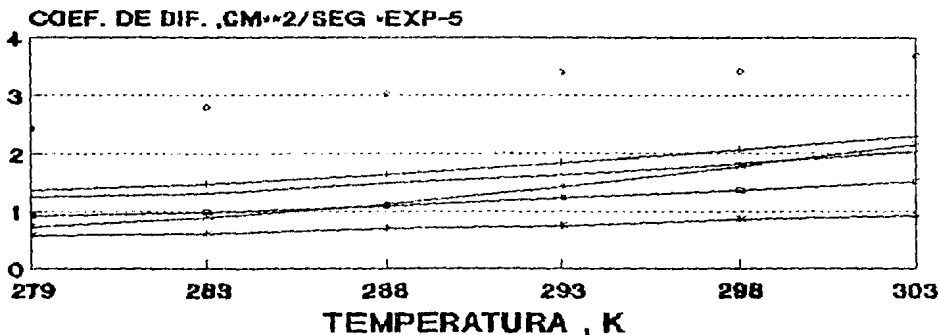


FIGURA 14

— EC.AKGERMAN

— EC.WILKE

— EC.STOKES

— EC.EYRING

— EC.OTHMER

· EXP.

GAS-LIQUIDO

8.-CONCLUSIONES

Para la predicción de las propiedades de Transporte así como de las propiedades Termodinámicas, se requiere de gran parte del tiempo de cómputo dentro de la simulación de los procesos químicos. El presente trabajo se realizó pensando en la necesidad de contar por un lado de estudios que engloben y analicen las diferentes correlaciones o métodos empíricos y semiempíricos existentes para la predicción de las propiedades termodinámicas y de transporte y así con esto llegar por otro lado a generar un banco de datos de dichas propiedades.

Por lo que el estudio realizado sobre el cálculo de coeficientes de difusión de Mezclas Binarias No-Electrolíticas se sumaría a la realización de otros trabajos similares para llegar a la obtención de estos dos grandes bancos de información deseados.

Por lo que toca al cálculo de los coeficientes de difusión de mezclas binarias gaseosas, se estudiaron dos teorías y seis métodos de los cuales por lo analizado se llegó a la obtención de los valores para la comprobación de su porcentaje de error únicamente de la Teoría de Chapman-Enskog, Método de Hirschfelder, Bird y Spatz, Método de Fuller, Schettler y Giddings y el Método de Mason y Monchick. De los datos obtenidos se concluye que la teoría de Chapman-Enskog y el Método de Fuller, Schettler y Giddings, son las dos mejores ecuaciones que presentan menor grado de error por lo que son las más confiables.

En lo que respecta a la forma operacional del cálculo, podemos decir que es más rápido el desarrollo del método de Fuller, Schettler y Giddings, por lo que haría que nos inclináramos ligeramen

te por este Método en comparación de la Teoría de Chapman-Enskog pero en cuanto a la exactitud de sus resultados son muy similares Otra limitante es que el Método de Fuller, Schettler y Giddings, no aplica para compuestos polares y la teoría de Chapman-Enskog - utilizando los parámetros de Stockmayer puede analizar a las substancias polares.

Para el cálculo de los coeficientes de difusión de mezclas binarias líquidas, se estudiaron dos teorías y 8 métodos y de los que se obtuvieron valores son: De la Teoría de Eyring, Método de Wilke-Chang, Método de Scheibel, Método de Ohtmer-Thakar y el Método de Reddy-Doraiswamy. Como primera limitante, el Método de Ohtmer-Thakar únicamente aplica para sistemas acuosos y no predice la dependencia con la temperatura, por lo que solamente fué comparado cuando se obtuvieron valores para el sistema acuoso.

De los datos obtenidos, se concluye que las dos teorías estudiadas únicamente son Teorías aproximadas porque solamente resultan útiles para conocer el orden de magnitud de los cálculos, ya que presentan porcentajes de error muy altos en comparación con las otras ecuaciones estudiadas. De las ecuaciones restantes para los sistemas no-acuosos el Método de Wilke-Chang y el Método de Scheibel, son las más confiables, mientras que para los sistemas acuosos, son más confiables el Método de Ohtmer-Thakar y el Método de Reddy-Doraiswamy.

Para la mezcla de gases y líquidos, se utilizaron 5 ecuaciones para la comprobación del porcentaje de error, la Teoría de Stokes-Einstein, Teoría de Eyring, Método de Wilke-Chang, Método de Akgerman-Gainer y el Método de Ohtmer-Thakar. De los valores obtenidos se observa que las ecuaciones que mejor aplicación tienen, --

son el Método de Akgerman-Gainer y el Método de Wilke-Chang.

Así también se observó que las Teorías de Stokes-Einstein y la de Eyring, que son para sistemas líquidos, aplican mucho mejor para sistemas gas-líquido que para sistemas líquidos únicamente, ya -- que los valores obtenidos para el sistema gas-líquido se encuentran dentro de los rangos de error aceptables.

Partiendo de la gran diversificación de componentes en la naturaleza y de que en este trabajo únicamente nos dedicamos al estudio de componentes no electrolitos, una manera para poder tener una información más organizada, sería mediante la realización de trabajos posteriores que se definieran por la obtención únicamente de valores de grupos de compuestos, Esteres, Cetonas, Alcoholes polares, no-polares, etc., y compuestos electrolitos. Y de esta manera así, ir englobando también la gran diversificación de métodos existentes para el cálculo de esta propiedad por grupos de -- compuestos.

Para la otra carencia de aplicación de los métodos de cálculo, sería el realizar estudios sobre la ampliación de la presión y la temperatura. Ya que como una tendencia generalizada para los tres casos estudiados, es que el porcentaje de error a bajas temperaturas y presiones es bajo, pero a medida que la temperatura y la -- presión se elevan el rango del porcentaje de error aumenta también, esto quiere decir que la relación de la temperatura y la -- presión dentro de las ecuaciones a altas presiones y temperaturas ya no es el mismo. Pero por otro lado, esta falta de relación a -- temperaturas y presiones elevadas no ha sido muy estudiada a fondo debido a que en problemas de difusión en sistemas de flujo, en realidad pocas veces es necesario conocer el efecto de la temperatura y la presión sobre la difusividad sola, ya que la difusividad suele emplearse en combinación con la densidad y la viscosidad co

mo en el grupo adimensional de Schmidt ($M / \rho D$). Y tanto la teoría como la experiencia indican que ésta cantidad agrupada, es independiente de la presión y varía muy ligeramente con la temperatura.

9.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- Akgerman A., Gainer J.L.
Predicting Gas-Liquid Diffusivities
J. Chem. Eng. Data Vol. 17, (3), 372, (1972).
- 2.- Andersen J.L.
Prediction of the Concentration Dependence Of Macromole -
cular Diffusion Coefficients.
Ind. Eng. Chem. Fundamentals Vol. 12 (4) 488 (1973)
- 3.- Bae J.H., Reed T.M. III
Viscosity and Diffusion Coefficients of Polar Gas Mixtu--
res .
Ind. Eng. Chem. Fundamentals Vol. 10, (1), 36, (1971)
- 4.- Bearman R.J.
On the Molecular Bases of Some Courrent Theories of Diffu
sion.
J. Phys. Chem. Vol. 65, 1961, (1961)
- 5.- Berry U., Koeller R.C.
Diffusion in Compressed Binary Gaseous Systems.
Aiche J. Vol. 6, (2) 274, (1960)
- 6.- Bird R.B. Stewart W.E., Lightfoot E.N.
Fenómenos de Transporte
Editorial Reverte

- 7.- Brokaw R.S.
Predicting Transport Properties of Dilute Gases
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. Vol. 8, (2) 240, (1969)
- 8.- Buchar J.K. Toor H.L.
Diffusion in an Ideal Mixture of Three, Completely Miscible Non-Electrolytic Liquids Toluene, Chlorobenzene, Bromobenzene.
J. Phys. Chem. Vol. 66, (10), 2015, (1962)
- 9.- Byres C.H. King C.J.
Liquid Diffusivities in the Glicol Water Systems
J. Phys. Chem. Vol. 70, (8), 2499, (1966).
- 10.- Carman P.C.
Self-Diffusion and Interdiffusion in Complex Forming Binary Systems.
J. Phys. Chem. Vol. 71, (8), 2565, (1967)
- 11.- Cullinan H.T. Cusick M.R.
Predictive Theory for Multicomponent Diffusion Coefficients
Ind. Eng. Chem. Fundamentals Vol. 6, (1), 72, (1967)
- 12.- Cullinan H.T. Cusick M.R.
Predictive Theory for Diffusion in Mixed Solvents
Aiche J. Vol. 13, (6), 1171, (1967)
- 13.- Cullinan H.T. , Leffler J.
Variation of Liquid Diffusion Coefficients with Composition Binary Systems
Ind. Eng. Chem. Fundamentals Vol. 9, (1) 84, (1970)

- 14.- Chapman S., Cowling T.G.
Mathematical Theory of Non-Uniform Gases
Cambridge University Press (1951) 2da Ed.
- 15.- De Kee D Laudie H.
Estimate Diffusivity Quickly
Hydrocarbon Processing Vol. 224, (1974)
- 16.- Dullien F.A. L., Shemilt L.W.
Activity Based Diffusion Coefficients For Liquid Solutions
Nature Vol. 190, (4775), 526, (1961).
- 17.- Fuller E. N. Schettler P.D., Giddings J.C.
New Method for Prediction of Binary Gas-Phase Diffusion --
Coefficients.
Ind. Eng. Chem. Vol. 58, (5) 18, (1966).
- 18.- Gainer J.L.
Effect of Molecular Propierties of Binary Liquid Diffu----
sion Coefficients.
Ind. Eng. Chem. Fundamentals Vol. 5, (3), 436, (1966)
- 19.- Ghai R.K. Ertl H. Dullien F.A. L.
Liquid Diffusion of Non-Electrolytes, Part I
Aiche J. Vol. 19, (5) 881, (1973)
- 20.- Ghai R.K., Ertl H., Dullien F.A.L.
Liquid Diffusion of Non-Electrolytes, Part II
Aiche J.vol. 20, (1), (1974)

- 21.- Gupta G.P. Saxena S.C.
Calculation of Viscosity and Diffusion Coefficients of -
Non-Polar Mixtures at Ordinary Pressures.
Aiche J. Vol. 14, (3), 519, (1968)
- 22.- Haluska J.L. Colver C.P.
Molecular Binary Diffusion for Non-Ideal Liquid Systems
Ind. Eng. Chem. Fundamentals Vol. 10, (4), 610, (1971)
- 23.- Hayduk W., Cheng S.C.
Review of Relation Between Diffusivity and Solvent Viscosity in Dilute Liquid Solutions.
- 24.- Hayduck W. Laudie H.
Prediction of Diffusion Coefficients for Non-Electrolytes-
in Dilute Aqueous Solutions
Aiche J. Vol. 20, (3) 611, (1974)
- 25.- Himmelblau D.M.
Diffusion of Dissolved Gases in Liquids.
Chem. Rev. Vol. 64, 527, (1964)
- 26.- Himmelblau D.M.
Effective Binary Diffusion Coefficients in Mixed Solvents
Aiche J. Vol. 11, (1) 54, (1965)
- 27.- Hirschfelder J.O. Curtiss C.F. Bird R.B.
Molecular Theory of gases and Liquids.
Wiley N.Y. (1954)

- 28.- Hirschfelder J.D. Bird R.B., Spotz E.L.
Journal Chemistry Physic
Vol. 16, 968 (1968)
- 29.- Hiss T. G. Cussler E.L.
Diffusion in High Viscosity Liquids
Aiche J. Vol. 19, (4) 698, (1973)
- 30.- Holmes J.T. Olander D.R. Wilke C.R.
Diffusion in Mixed Solvents
Aiche J. Vol. 8, (5) 646 (1962)
- 31.- Johnson D.W. Cover C.P.
Mixture Properties by Computer Part 3 Viscosity Thermal
Conductivity and Diffusivity
Hydrocarbon Processing Vol. 48, (3) 329, (1962)
- 32.- Kamal M.R. Canjar L.N.
Binary Liquid Diffusion Coefficients
Aiche J.Vol. 8, (3) 329 (1969)
- 33.- Kamal M.R. Canjar L.N.
Diffusion Coefficients
Chem. Eng. Progress Vol. 62, (1) 82 (1966)
- 34.- Kennard H.
Kinetic Theory of Gases
McGraw Hill N.Y. (1958) II, y 111

- 35.- Kett T. K. Anderson D.K.
Multicomponent Diffusion in Non-Associating Non-Electrolyte Solutions
J.Phys. Chem. Vol. 3 (5) 1262 (1969)
- 36.- Lee H. Thodos G.
Generalized Treatment of Self-Diffusivity for the Gaseous and Liquid States of Fluids.
Ind. Eng. Chem. Fundamentals Vol. 22 (1) 17, (1983)
- 37.- Lees F.P. Sarram P.
Diffusion Coefficients of water in Some Organic Liquids
J.Chems. Eng. Data Vol. 16, (1) 41 (1971)
- 38.- Loflin T McLaughlin E.
Diffusion in Binary Liquid Mixtures
J. Phys. Chem. 73, (1) 186 (1969)
- 39.- Marrero T.R. Mason, E.A.
Correlation and Prediction of Gaseous Diffusion Coefficients
Aiche J. Vol. 19 (3) 498, (1973)
- 40.- Mason E.A. Monchick L.
Transport Properties of Polar-Gas mixtures
J. Chem. Phys. Vol. 36, (10) 2746, (1962)
- 41.- Olander D.R.
Mutual Diffusion in Dilute Binary Systems
Aiche J. Vol. 9, (3) 207, (1963)

- 42.- Othmer D.F. Thakar M.J.
Correlating Diffusion Coefficients on Liquids
Ind. Eng. Chem. Vol. 45, (4) 589 (1953)
- 43.- Perry R.H. Chilton C.H.
Chemical Engineers Hand-Book
Mc Graw Hill 5a Ed., USA 1973
- 44.- Ramamurthy A.V. Narsimham G.
On a Reduced Equation for Gaseous Diffusivity
Can. J. Chem. Eng. Vol. 48, (3) 297 (1970)
- 45.- Reddy K.A. Doraiswamy L.K.
Estimating Liquid Diffusivity
Ind. Eng. Chem. Fundamentals Vol. 6, (1) 77, (1967)
- 46.- Reid R.D. and Sherwood T K.
The Properties of Gases and Liquid
Mc Graw Hill Book Co. 2nd Ed. N.Y. (1966)
- 47.- Riazi M.R. Daubert T.E.
Application of Corresponding States Principles for Prediction of Self Diffusion Coefficients in liquids
Aiche J.Vol. 26, (3) 286 (1980)
- 48.- Sanni S.A. Hutchison
Diffusivities and Densities for Binary Liquid Mixtures
J.Chem Eng. Data Vol. 18, (3) 317, (1973)

- 49.- Scheibel E.G.
Liquid Diffusivities
Ind. Eng. Chem. Vol. 46, (9) 2007 (1954)
- 50.- Sherwood T.K. Pigford R.L. Wilke C.R.
Mass Transfer
Mc Graw Hill Co. USA (1975)
- 51.- Slaterry S.C. Bird, B.R.
Calculation of the Diffusion Coefficients of Dilute Gases
and of the self diffusion Coefficient of Dense Gases
Aiche J. Vol. 4, (2) 137 (1958)
- 52.- Stiel L.I., Thodos G.
Force Constants for Polar Substances: Their Prediction from
Critical Properties
Aiche J. Vol. 10, (2) 266, (1964)
- 53.- Tham M.J. Gubbins K.E.
Correspondence Principle for Transport Properties of Dense
Fluids Non-Polar Polyatomic Fluid
Ind. Eng. Chem. Fundamentals Vol. 9 (1) 63, (1970)
- 54.- Turner J.C. R.
On the Formulation of the Diffusion Coefficient in Isother-
mal Binary Systems
Chem. Eng. Science Vol. 30, (2) 151, (1971)
- 55.- Vignes A.
Diffusion in Binary Solution
Ind. Eng. Chem. Fundamentals Vol. 5 (1), 189, (1966)

- 56.- Weissman S.
Estimation of Diffusion from Viscosity Measurement Polar and Polyatomic Gases.
J. Chem. Phys. Vol. 40, (10), 3397, (1964)
- 57.- Weissman S. Mason E.A.
Determination of Gaseous Diffusion Coefficients from Viscosity Measurements.
J.Chem. Phys. Vol. 37, (6), 3397 (1962)
- 58.- Wilke C.R. Chang P.
Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions
Aiche J. Vol. 1, (2) 264, (1965)