



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta 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.

TESIS 1978

LAB _____
ASE M. 16 15
PRIMA _____
PRSC _____



JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE:

PRESIDENTE	MARTIN HERNANDEZ LUNA
VOCAL	RODOLFO MORA VALLEJO
SECRETARIO	JORGE RAMIREZ SOLIS
PRIMER SUPLENTE	ENRICO MARTINEZ SAENZ
SEGUNDO SUPLENTE	JOSE LUIS HERCE VIGIL

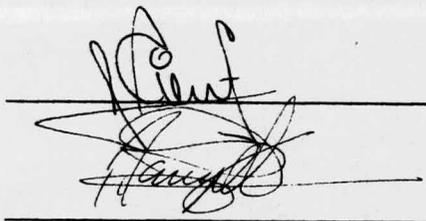
SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

LABORATORIO DE CATALISIS DE LA FACULTAD DE QUIMICA.

SUSTENTANTES:

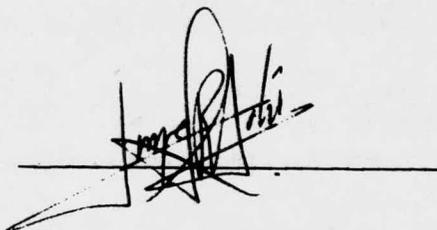
JORGE ALCARAZ CIENFUEGOS

GERARDO RANGEL HUICOCHA



ASESOR:

JORGE RAMIREZ SOLIS



I N D I C E

- I Resumen
- II Introducción
- III Teoría de Difusión ✓
- IV Teoría del Experimento
- V Equipo y Materiales ✓
- VI Procedimiento de Operación ✓
- VII Utilización de los Datos ✓
- VIII Resultados ✓
- IX Discusión y Conclusiones ✓
- X Apéndices

I RESUMEN

Tal como se sabe, la ley de Poisseuilles se aplica al flujo de gases por tubos largos y estrechos, si la longitud de la trayectoria libre media de las moléculas es infinitamente pequeña en comparación con el diámetro del tubo.

(+)

Kundt y Warburg encontraron que dicha ley no se cumple exactamente si el tubo de flujo es tan estrecho que no se puede considerar a la trayectoria libre media infinitamente pequeña respecto al diámetro del tubo. Las desviaciones de esta ley dieron lugar a que se consideraran los conceptos de fricción y deslizamiento en el movimiento de un gas a lo largo de una pared sólida. Christiansen ⁽⁺⁺⁾ demostró que la ley de Poisseuilles modificada para el flujo entre paredes paralelas pierde su validez si el espacio entre las paredes es muy pequeño. Comprobó además, que la ley de flujo coincide con la ley de Graham para la difusión de gases a través de cuerpos como el grafito sintético, ya que demostró que los volúmenes de gases diferentes que pasan entre las paredes durante periodos iguales de tiempo, se comportan a la inversa de

(+)

A. Kundt y E. Warburg, Pogg. Ann 155. p. 337-525 (1875)
E. Warburg, Pogg. Ann. 159 p. 399 (1876)

(++)

C. Christiansen, Wied. Ann. 41, p. 565 (1890)

la raíz cuadrada del peso molecular de los gases. También dedujo que el flujo molecular a través de cuerpos porosos puede considerarse un fenómeno puramente mecánico y que los gases mezclados se separan parcialmente al fluir por ranuras o tubos extremadamente estrechos.

Knudsen encontró la dependencia del flujo molecular con las dimensiones del tubo y las propiedades físicas de los gases.

Este trabajo presenta una técnica desarrollada por Villet (1,16) para determinar coeficientes de difusión efectivos en catalizadores porosos. Los experimentos se realizaron bajo condiciones donde prevalece difusión tipo Knudsen o flujo molecular.

Esta técnica involucra medidas de la variación total de la presión, con el tiempo, en los extremos de una pastilla de catalizador que fue asegurada en un tubo de plástico. Aún cuando se miden variaciones de flujo con el tiempo, el sistema permanece esencialmente en estado estacionario.

Esta técnica presenta ciertas ventajas: el equipo es sencillo, el procedimiento es simple, los resultados pueden ser determinados rápidamente y se pueden hacer mediciones con un solo gas y no con pares de gases como se hace usualmente.

Se determinaron coeficientes efectivos de difusión para hidrógeno y oxígeno en pastillas esféricas de alúmina de 2 a 5mm. de diámetro. El rango de la presión corriente arriba de las pastillas fue de 22 a 82cm. de Hg. absolutos; en tanto que la presión corriente abajo fue de 0.6 a 2.2cm. Hg. absolutos. Las corridas se realizaron a temperatura ambiente.

Un análisis estadístico permite inferir lo siguiente:

- a) el efecto de diferentes gases sobre la difusión
- b) la influencia de la presión sobre la difusión Knudsen.

Las observaciones justifican la suposición de las condiciones de estado estacionario.

Se encontró concordancia entre los resultados obtenidos por esta técnica y los datos calculados teóricamente.

II INTRODUCCION

Muchas de las reacciones químicas en las industrias química y de la refinación del petróleo son catalíticas y en la mayoría de éstas el catalizador es una sustancia sólida, por ejemplo, en la oxidación de etileno, naftaleno y ortoxileno para formar anhídrido ftálico, deshidrogenación catalítica de etilbenceno para obtener estireno, butadieno por deshidrogenación de butano o butileno. En la industria petrolera se llevan a cabo a gran escala: hidrosulfuración, craking, hidrocraking y sulfuración en forma catalítica.

La investigación de reacciones y procesos catalíticos es complicada por el hecho de que tanto la difusión como los fenómenos químicos están usualmente involucrados. Estos dos fenómenos no son fácilmente separables como para identificar los factores que afectan a cada uno de ellos. Cualquiera de los dos puede controlar una reacción heterogénea en particular. La importancia relativa de estos procesos de velocidad determina tanto el diseño como el funcionamiento de los reactores catalíticos.

Usualmente una partícula o pastilla de catalizador sólido está en contacto con un gas o un líquido en el cual los reactivos están presentes. Los reactivos se difunden a la superfi

cie activa del catalizador, la reacción se lleva a cabo y los productos se difunden al seno de la corriente de fluido.

Por esto generalmente se utilizan catalizadores porosos ya que tales materiales pueden ser fabricados para proporcionar cientos de metros cuadrados de superficie catalítica por cada gramo de catalizador sólido. Si esta gran superficie interna se utiliza efectivamente, los reactivos pueden difundirse del fluido a la superficie externa de la pastilla y después a través de poros formados irregularmente en el interior de ésta. Los poros varían de sección transversal a todo lo largo, son ramificados e interconectados y algunos son conductos cerrados. La geometría de la estructura porosa de los catalizadores comunes no está bien definida y el tratamiento cuantitativo de la difusión a través de poros requiere de una aproximación parcialmente empírica.

En algunos casos la velocidad de reacción está limitada por la velocidad de difusión y la probabilidad de choque, que son efectos significantes de difusión, y causan mayor efecto en el caso de catalizadores más activos.

Es importante el conocimiento de las velocidades con las cuales son transportadas las moléculas dentro de los materiales porosos, por ejemplo, si el objeto de un estudio catalítico

en particular es medir solo los parámetros químicos, se debe evaluar la difusividad en los poros para determinar si ésta causa una desviación apreciable del verdadero comportamiento cinético.

La cantidad de catalizador requerido para un nivel dado de conversión en los reactores comerciales, depende de la magnitud con la que la difusión en los poros limita la velocidad de reacción. Cualquier criterio para este efecto, debe involucrar una estimación del coeficiente de difusión.

No es posible predecir velocidades de difusión en materiales porosos, corrigiendo las difusividades en el seno de la corriente, por una reducción en el área transversal causada por la presencia de la fase sólida. Hay varias razones para esto:

- 1) El arreglo interconectado y al azar y la tortuosidad de las regiones porosas hacen desconocida la longitud de la trayectoria de difusión.
- 2) Un catalizador está caracterizado como una sustancia que adsorbe reactivo. Cuando éste es adsorbido, puede ser transportado ya sea por desorción dentro del espacio poroso o por migración a un sitio activo adyacente sobre la superficie. La contribución de la difusión superficial debe ser adiciona

da a la difusión en el volumen del poro para obtener el transporte de masa total.

3) La difusión en el volumen de poro será influenciada por las paredes del poro, debido a que la molécula que se difunde es susceptible de encontrar la pared antes que a otra molécula. Este caso se presenta generalmente para sistemas gaseosos. Por lo tanto la contribución del transporte en el volumen de poro al transporte total de masa no depende solamente de la difusión ordinaria, sino que puede ser afectada (o determinada) por la difusión Knudsen.

Se han desarrollado varias técnicas para medir directamente las difusividades efectivas en sistemas porosos; estas técnicas involucran ya sea, el flujo de un solo gas a través de una pastilla bajo gradiente total de presión o el flujo de pares de gases bajo gradientes parciales de presión. Estos procedimientos son mecánicamente idénticos para flujos en poros en la región Knudsen.

(17)

Wicke y Kallenbach permitieron la difusión de dióxido de carbono y nitrógeno en direcciones opuestas y en estado estacionario, a través de una tableta de carbón que se cementó en el interior de un tubo de vidrio. Los coeficientes de difusión se estimaron a través del análisis de las composicio-

nes de las corrientes de gas por medio de conductividades térmicas.

(8)

Hoogschagen usó una técnica gravimétrica, difundió oxígeno a través de una tableta montada en un tubo de hule y lo hizo reaccionar con cobre activado. La cantidad de gas que se difundió se calculó del cambio de peso de todo el sistema.

(6)

Gillilad, Baddour y Russell hicieron fluir varios gases a través de un tapón poroso que fue sostenido dentro de un tubo de neopreno. Las caídas de presión obtenidas corresponden a la permeabilidad del tapón y las velocidades de flujo tan bajas se midieron por una técnica de desplazamiento volumétrico que implica una regulación complicada del flujo de mercurio hacia una bureta con gas.

(17)

Weisz midió coeficientes efectivos de difusión en sólidos porosos modificando la técnica de Wicke y Kallenbach. Forzó una pastilla dentro de un tubo tygon y la expuso a medidas de flujo de nitrógeno por un lado e hidrógeno por el otro. La concentración de hidrógeno que se difundió a través de la pastilla se midió con una celda de conductividad. Mantuvo una diferencia de presiones parciales, a través de la pasti-lla, de una atmósfera. El coeficiente de difusión se estimó de estas medidas y de las dimensiones de las pastillas.

La técnica presentada en este trabajo tiene ciertas ventajas mecánicas y consiste en crear una gran diferencia de presión a través de varias pastillas montadas en tubos tygon colocados en paralelo. Se permitió que el sistema tendiera a la presión de equilibrio y las diferencias de presión se midieron a diferentes tiempos, pero solo para pequeños desplazamientos del nivel de mercurio.

Aún cuando esta técnica involucra medidas de presión diferencial, variable con el tiempo, a través de los extremos de las pastillas, se comprobó que el sistema permaneció en el estado estacionario; y así, el coeficiente de difusión efectiva fue calculado a partir de los cambios de presión.

Se hizo un análisis estadístico de las variables involucradas, encontrándose concordancia con los postulados teóricos.

III TEORIA DE DIFUSION

DIFUSION ORDINARIA.-

La difusión en sistemas porosos puede ocurrir por uno o más mecanismos: difusión ordinaria, difusión Knudsen y difusión superficial.

La difusión ordinaria en gases (lejos de superficies sólidas o líquidas) resulta de las diferencias en concentración en las regiones de una mezcla; la difusión tiende a hacer uniforme la concentración del medio.

En una mezcla binaria de gases estacionarios, el flujo molar J_1 es proporcional al gradiente de concentración en la dirección de la difusión.

$$J_1 = -D_{1-2} \frac{dc_1}{dx} = -D_{1-2} C_t \frac{dY_1}{dx} \quad (1)$$

$\frac{g \text{ mol}}{cm^2 \text{ seg}}$

La constante de proporcionalidad D_{1-2} es el coeficiente de difusión para el gas 1, difundiendo en el gas 2. Esta es una función de las propiedades moleculares de los dos gases, y se incrementa con un aumento en la temperatura o con un decremento en la presión. El valor de D_{1-2} varía muy poco con la fracción mol Y_1 o Y_2 de los dos gases, pero varía con

un cambio en la concentración total de la mezcla C_t . Esta es la primera ley de Fick.

En un sistema de sólidos porosos, si el diámetro de los poros es grande y el gas es denso, el proceso se lleva a cabo por difusión ordinaria.

Si los poros están orientados al azar, la sección transversal libre de la masa porosa es la misma en cualquier plano y es idéntica a la fracción del espacio vacío, θ . Si los poros estuvieran en un arreglo de cilindros paralelos a la trayectoria de difusión, la difusión por unidad de sección transversal total del sólido poroso, será la fracción θ del flujo bajo condiciones similares sin la presencia de sólido. Sin embargo la longitud de la trayectoria tortuosa de difusión, en poros reales, es más grande que la distancia a lo largo de la línea recta en la dirección de difusión.

Por otra parte, los canales a través de los cuales ocurre la difusión son de forma irregular y de sección transversal variable; las constricciones ofrecen resistencias que no son compensadas por los ensanchamientos. Estos factores causan que el flujo sea menor que el que se presentaría en un poro uniforme de la misma longitud y radio. Así podemos expresar un coeficiente de difusión ordinaria por unidad de sección

transversal de la masa porosa, $D_{1-2_{EF}}$, como:

$$D_{1-2_{EF}} = \frac{D_{1-2} \theta}{L' S'} = \frac{D_{1-2} \theta}{\tau} \quad \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}} \quad (2)$$

donde L' es la longitud o factor angular, S' un factor de forma y τ es factor de tortuosidad.

Una primera aproximación para el cálculo de la difusión ordinaria está basada en términos de la teoría cinética

$$D_{1-2} = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda \quad \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}} \quad (3)$$

donde \bar{v} es la velocidad molecular media y λ es la trayectoria libre media.

Para cálculos más exactos, es adecuada la ecuación de Chapman y Enskog a temperaturas y presiones moderadas

$$D_{A-B} = .0018583 \sqrt{\frac{T \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}{P_T \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}}} \quad (4)$$

donde

D_{A-B} = difusión ordinaria, cm^2/seg

T = temperatura, °K

M_A, M_B = pesos moleculares de los gases A y B

P_T = presión total de la mezcla gaseosa, atm

$\sigma_{A,B}, \epsilon_{A,B}$ = constantes de la función energía potencial de Lennard - Jones para el par de gases A - B

$\Omega_{A,B}$ = integral de colisión, que sería la unidad si las moléculas fueran esferas rígidas y es una función de $K \frac{T}{\epsilon_{A,B}}$ para gases reales (K = constante de Boltzmann).

Puesto que se usa la función energía-potencial de Lennard-Jones, la ecuación es sólo válida para gases no polares.

$$\sigma_{A,B} = \frac{1}{2} (\sigma_A + \sigma_B) \quad (5)$$

$$\epsilon_{A,B} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B} \quad (6)$$

las constantes de fuerza se encuentran en la literatura. Si no se dispone de esta información, entonces se puede aproximar por medio de

$$\sigma = 1.18 V_b^{1/3} \quad (7)$$

$$\frac{K T}{\epsilon} = 1.30 \frac{T}{T_c} \quad (8)$$

T_c = temperatura crítica

V_b = volumen molecular por mol ($\text{cm}^3/\text{g mol}$) al punto normal de ebullición

el volumen V_b puede ser estimado siguiendo la ley de Kopp (7).

DIFUSION SUPERFICIAL.-

Las moléculas adsorbidas sobre superficies sólidas pueden presentar considerable movilidad. El transporte por el movimiento de estas moléculas sobre una superficie es conocido como difusión superficial.

Si una molécula que está en la fase gaseosa choca con la pared del poro y es adsorbida, se presentan dos diferentes alternativas, desorción hacia el gas o movimiento a un sitio activo adyacente en la pared del poro (difusión superficial). Si ocurre la desorción, la molécula puede continuar su viaje en el espacio vacío del poro o ser readorbida por otro choque contra la pared. La misma molécula debe ser transportada algunas veces en la superficie y otras en la fase gaseosa. Si este punto de vista es correcto, la contribución relativa de la migración superficial debe incrementarse cuando el área superficial aumenta o el radio de poro disminuye.

El equilibrio de adsorción es función de la presión parcial del constituyente, que es susceptible a ser adsorbido del gas que se encuentre adyacente a la superficie y ambos, equilibrio y presión parcial, tienden a disminuir en la dirección de la difusión, por lo tanto, las difusiones superficial y ordinaria, proceden en paralelo.

La difusión superficial será significativa cuando ocurra una adsorción apreciable; pero si las moléculas adsorbidas están sujetas tan fuertemente que permanezcan esencialmente inmóviles, la difusión superficial será insignificante.

Existen controversias sobre la descripción del transporte de masa superficial, pero especialmente para cantidades adsorbidas correspondientes a una fracción de una capa monomolecular la cual ocurre cuando la presión parcial del gas es substancialmente más baja que la presión de vapor. Usualmente se aplica una relación del tipo de la ley de Fick.

El flujo de difusión superficial por unidad de sección transversal de catalizador poroso, puede ser expresado por

$$J_s = \frac{-D_s}{\tau_s} \rho_p S_g \frac{dc_s}{dx} \quad \frac{\text{mol}}{\text{seg cm}^2} \quad (9)$$

donde

$$D_s = D_o e^{-E_s/RT} \quad \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}} \quad (10)$$

La constante de proporcionalidad D_s varía algunas veces con la concentración en la superficie, siendo generalmente más grande a valores altos de la concentración en la superficie.

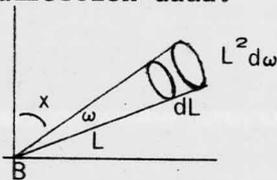
τ_s es la trayectoria tortuosa de difusión superficial.

El producto $S_g \rho_p = S_v$ es el área superficial por unidad de volumen de la pastilla.

TEORIA DEL FLUJO KNUDSEN O FLUJO MOLECULAR.-

Al aplicar la teoría cinética de los gases al caso de un gas en reposo, se presupone entre otras cosas, que todas las direcciones de las velocidades de cada una de las moléculas son igualmente frecuentes y que para cualquier volumen unitario del gas, existe el mismo número de moléculas. Si suponemos que esto también se cumple por un gas que esté alrededor de una pared sólida, se puede calcular el número U de golpes de moléculas del gas que recibe cada unidad de superficie de la pared en una dirección dada.

fig (1)



En la figura 1 se representa el punto B de la pared sólida, el ángulo sólido cuya superficie es $dS = d\omega L^2$ y radio L .

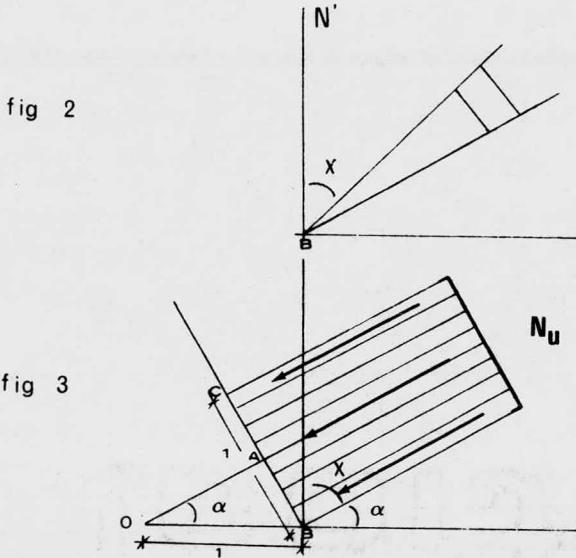
Si en el volumen unitario hay N moléculas con velocidad media \bar{v} y trayectoria libre media λ , entonces estas moléculas chocarán $N\bar{v}/\lambda$ veces por segundo. Entonces, del elemento de volumen $L^2 d\omega dL$ salen $N\bar{v}/\lambda L^2 d\omega dL$ moléculas por segundo que provienen directamente de choques. De éstas, una fracción $1/4\pi \cos \omega / L^2$ va dirigida contra la unidad de superficie de la pared, es decir, una cantidad total

$$\frac{1}{4\pi} \frac{N\bar{v}}{\lambda} \cos \omega dL d\omega$$

(11)

La fracción $\frac{1}{4\pi} \frac{\cos x}{L^2}$ se deduce de la siguiente manera.

Sean las figuras (2) y (3)



donde:

N_u número de moléculas que salen del elemento de volumen, que tienen dirección perpendicular a la unidad de superficie CB.

Como la superficie unitaria que se está analizando (OB) está en la pared, entonces del área unitaria CB sólo llegan las moléculas que pasan por el area AB

$$AB = 1 \operatorname{sen} \alpha = 1 \cos x$$

por lo tanto la fracción de área considerada respecto al área total será

$$\frac{AB}{A_T} = \frac{1 \cos x}{4\pi L^2}$$

(11)

De la cantidad de moléculas de la ecuación, sólo una fracción $e^{-L/\lambda}$ recorre el camino L, sin topar con otras moléculas, de manera que la cantidad total de moléculas que alcanzan la unidad de superficie considerada es

$$U = \frac{1}{4\pi} N \bar{v} \cos \alpha e^{-L/\lambda} dL d\omega \quad (12)$$

la fracción $e^{-L/\lambda}$ (función probabilidad) se puede deducir de la siguiente forma:

Si cualquier molécula experimenta una secuencia de colisiones con otras moléculas (en una trayectoria al azar); una molécula particular, en un periodo de tiempo t, tiene un cierto número de golpes o choques n. Si se duplica el tiempo, se duplicará también el número de choques, por lo tanto el número de colisiones es proporcional al tiempo t. Expresándose esto en la siguiente forma:

$$n = t/\bar{\theta} \quad (13)$$

Se ha escrito la constante de proporcionalidad como $1/\bar{\theta}$ donde $\bar{\theta}$ tendrá dimensiones de tiempo. La constante $\bar{\theta}$ es el tiempo promedio entre colisiones. Por ejemplo, si se supone que en una hora hay 60 colisiones, entonces $\bar{\theta}$ es un minuto y definimos a 1 minuto como el tiempo promedio entre colisiones.

La oportunidad que experimentara una molécula de tener una colisión durante el siguiente periodo pequeño de tiempo dt , es $dt/\bar{\theta}$. Para tratar de dar argumentos más convincentes, su póngase un gran número de moléculas N , si hay equilibrio, es decir, no hay cambio en el promedio de las propiedades con el tiempo, N moléculas que esperan el tiempo dt tendrán el mismo número de colisiones que una molécula que espera el tiempo Ndt . Este número de moléculas es $Ndt/\bar{\theta}$. Como el número de choques de N moléculas es $Ndt/\bar{\theta}$ en el tiempo dt la probabilidad o posibilidad de choque con cualquier otra molécula es $1/N$ ó $(1/N) (Ndt/\bar{\theta}) = dt/\bar{\theta}$ como se había supuesto anteriormente, por lo tanto, la fracción de moléculas que su frirán una colisión en el tiempo dt es $dt/\bar{\theta}$. Por ejemplo, si $\bar{\theta}$ es un minuto, entonces en un segundo la fracción de moléculas que sufrirán una colisión es $1/60$, lo que significa, que un sesentavo de las moléculas están lo suficientemente cercanas de tal manera que se golpearán inmediatamente; sus colisiones ocurrirán en el siguiente minuto.

Cuando decimos que $\bar{\theta}$, el tiempo promedio entre colisiones, es un minuto, no significa que todas las colisiones ocurrirán exactamente en tiempos separados por un minuto. Una molécula particular no necesariamente tiene una colisión, espera un minuto y tiene otra colisión, sino que los tiempos en-

tre colisiones sucesivas son bastante variables. Para calcular la probabilidad de que una molécula viaje un tiempo t sin tener colisiones con otra molécula, observamos que está pasando en todas las moléculas N_0 dentro de un recipiente. Después de haber esperado un tiempo t , algunas de ellas habrán tenido colisiones. Si $N(t)$ es el número de moléculas que no han tenido choque en el tiempo t , $N(t)$ es, por supuesto, menor que N_0 .

Podemos conocer una $N(t)$ porque sabemos como varía ésta con el tiempo; si sabemos que $N(t)$ moléculas han conseguido viajar durante el tiempo t , entonces $N(t + dt)$ lo hacen por el tiempo $t + dt$; $N(t + dt)$ es menor que $N(t)$ por el número de colisiones que se tienen en el tiempo dt .

El número de moléculas que colisionan en dt se ha escrito en términos del tiempo medio $\bar{\theta}$ como

$$dN = N(t) dt / \bar{\theta} \tag{14}$$

entonces tenemos la ecuación:

$$N(t + dt) = N(t) - N(t) dt / \bar{\theta} \tag{15}$$

la cantidad $N(t + dt)$, puede escribirse, de acuerdo a la definición de la derivada como:

$$\frac{dN(t)}{dt} = \frac{N(t+dt) - N(t)}{dt} \quad (16)$$

$$N(t+dt) = N(t) + \left[\frac{dN(t)}{dt} \right] (dt) \quad (17)$$

haciendo una sustitución en la ecuación (15) se tiene

$$\frac{dN(t)}{dt} = - N(t) / \bar{\theta} \quad (18)$$

Esta ecuación significa que el número de moléculas que no habrían chocado hasta el tiempo t y que están chocando en el tiempo dt , es proporcional al número de moléculas presentes e inversamente proporcional al tiempo medio $\bar{\theta}$. La ecuación anterior se puede integrar reorganizandola

$$\frac{dN(t)}{N(t)} = - dt / \bar{\theta} \quad (19)$$

$$\ln N(t) = - t / \bar{\theta} + I \quad (20)$$

I = constante de integración.

Se sabe que la constante de integración debe ser N_0 (número total de moléculas presentes), ya que todas las moléculas empezaron en $t = 0$ para esperar su siguiente colisión, por lo tanto se puede escribir el resultado como

$$N(t) = N_0 e^{-t/\bar{\theta}} \quad (21)$$

Si se desea conocer la probabilidad de que no haya colisiones, se puede obtener dividiendo $N(t)$ entre N_0 , así se tiene,

$$P(t) = e^{-t/\bar{\theta}} \quad (22)$$

si definimos a la trayectoria libre media λ como

$$\lambda = \bar{\theta} \bar{v} \quad (23)$$

$$\bar{v} = L/t \quad (24)$$

$$\lambda = L/t \bar{\theta} \quad (25)$$

$$1/\bar{\theta} = L/\lambda t \quad (26)$$

$$P(t) = e^{-tL/t\lambda}$$

$$P(t) = e^{-L/\lambda} \quad (27)$$

Por consiguiente la pared recibe

$$U = \int_{L=0}^{\infty} \frac{1}{4\pi} N \bar{v} \cos x e^{-L/\lambda} d\omega dL \quad (28)$$

choques o golpes por minuto.

Integrando la ecuación anterior se obtiene

$$U = \frac{1}{4\pi} N \bar{v} \cos x d\omega \int_0^{\infty} \frac{e^{-L/\lambda}}{\lambda} dL = \frac{1}{4\pi} N \bar{v} \cos x d\omega \quad (29)$$

Para poder integrar este valor en todo el ángulo sólido 2π (media esfera), se usa la siguiente relación para el elemento de volumen, del ángulo sólido, dV

$$dV = L^2 d\omega dL \quad (30)$$

En coordenadas esféricas el elemento de volumen es:

$$dV = L^2 \text{ sen } x \, d\phi \, dL \, dx \quad (31)$$

igualando estas ecuaciones y despejando $d\omega$ se obtiene

$$d\omega = \text{sen } x \, dx \, d\phi \quad (32)$$

sustituyendo este valor en la ecuación (29) se tiene

$$U = 1/4\pi \, N\bar{v} \cos x \text{ sen } x \, dx \, d\phi \quad (33)$$

$$U = N\bar{v} / 4\pi \int_0^{\pi/2} \cos x \text{ sen } x \, dx \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{1}{4} N\bar{v} \quad (34)$$

esta es la cantidad de golpes que recibe la unidad de superficie desde todos los lados y cada segundo. Una condición necesaria para que se cumpla el requisito de uniformidad de densidad de partículas en cualquier volumen unitario, es que la unidad de superficie envíe cada segundo un número igual de moléculas en la dirección X, como las que recibe en la misma dirección, es decir, la cantidad $1/4\pi N\bar{v} \cos x \, d\omega$, si este

no fuera el caso, las direcciones de las velocidades $+X$ y $-X$ en un elemento de volumen cerca de la pared no podrían ser igualmente frecuentes. Este requisito también se cumpliría si las moléculas al chocar contra la pared rebotan de acuerdo a la ley del rebote reflejo, o si rebotan exactamente en la misma dirección en que alcanzan la pared. Sin embargo, ninguno de estos dos casos se realiza, ya que en el caso de rebote reflejo la molécula no podría ceder a la pared ninguna magnitud de cantidad de movimiento paralela a ésta y el flujo a través de un tubo estrecho debería realizarse con la misma velocidad cerca de la pared como a mayor distancia de ésta, y a la inversa, un cuerpo en movimiento, por ejemplo, una placa que oscilara en su propio plano no le proporcionaría ningún movimiento al gas.

Si la molécula que choca contra la pared, rebota en la misma dirección en la que chocó, se cumpliría la ley de Poisseuilles con toda exactitud, no obstante lo estrecho que sea el tubo de flujo; pero Knudsen basándose en los experimentos de Kundt, Warburg y Christiansen demostró que esto no ocurre.

Si la dirección en la cual rebotan las moléculas desde la pared sólida, estuviera determinada de alguna forma por la dirección de incidencia, la naturaleza de esta relación debe

ser muy complicada. Por lo tanto suponemos que cada molécula puede rebotar con la misma probabilidad en cualquier dirección y que la función coseno, proporciona la probabilidad de un ángulo de reflexión.

Si una gran cantidad de moléculas (N), cada una con masa m tienen la misma dirección de incidencia y velocidad c , cuya componente w es paralela a la pared; la pared recibirá la cantidad de movimiento Nmw en dirección paralela a la pared, debido a los choques de estas moléculas.

En un gas en reposo la cantidad de movimiento a lo largo de la pared deberá ser cero puesto que la probabilidad de choque en cualquier dirección es la misma, anulándose mutuamente las componentes paralelas a la pared.

En este caso, ya que la temperatura es constante, la velocidad absoluta de las moléculas no se modifica de ninguna otra forma más que de acuerdo a la ley de distribución de velocidades de Maxwell.

Si el gas se encuentra fluyendo, la componente de velocidad paralela a la pared, se ve modificada por la velocidad de flujo.

Si hay N moléculas en la unidad de volumen, una cantidad dN tendrá una velocidad entre c y $c + dc$, de acuerdo con la ley de distribución de velocidades de Maxwell en la que

$$dN = \frac{4 N}{\sqrt{\pi} \alpha^3} c^2 e^{-c^2/\alpha^2} dc \quad (35)$$

donde α es la velocidad más probable.

La cantidad de moléculas que impactan una unidad de superficie en la unidad de tiempo con la velocidad c es, como se ha deducido, $1/4 cdN$. Esta cantidad de choques proporciona a la pared una cantidad de movimiento paralela a esta de $1/4 cmwdN$, en donde w es la velocidad media de traslación de las moléculas o la velocidad media de todas las moléculas paralelas a la pared y por consiguiente debe ser proporcional a c , es decir, igual a kc , siendo k una constante. Por lo tanto la cantidad de movimiento transferida es $1/4 kc^2mdN$. Sustituyendo el valor de dN de la ecuación de Maxwell (35) en la ecuación anterior se obtiene

$$Q = \frac{kmN}{\sqrt{\pi} \alpha^3} \int_0^{\infty} c^4 e^{-c^2/\alpha^2} dc \quad (36)$$

esta ecuación se integra de la siguiente forma

$$\text{Sea } c = x \quad \text{y} \quad \beta = 1 / \alpha^2$$

sustituyendo estos valores en la integral se obtiene

$$\int_0^{\infty} x^4 e^{-\beta x^2} dx = 3/8 \frac{\sqrt{\pi}}{\beta^{3/2}} = 3/8 \sqrt{\pi} \alpha^5 \quad (37)$$

sustituyendo en la ecuación (36)

$$Q = \frac{kmN}{\sqrt{\pi} \alpha^3} (3/8 \sqrt{\pi} \alpha^5) = 3/8 kmN \alpha^2 \quad (38)$$

que es la cantidad de movimiento producida por todos los choques contra la pared por cada centímetro cuadrado y por segundo.

Si la velocidad media de todas las moléculas que chocan es \bar{v}

donde

$$\bar{v} = 2 \alpha / \sqrt{\pi} \quad (39)$$

$$Q = 3\pi/32 Nmk\bar{v}^2 \quad (40)$$

por definición

$$\bar{v} = \sum c/N \quad (41)$$

por lo tanto

$$k\bar{v} = \sum kc/N = \sum w/N = v \quad (42)$$

donde v es el valor medio geométrico de las velocidades de todas las moléculas y debe considerarse por este motivo, la velocidad de flujo de toda la masa de gas, entonces

$$Q = 3\pi/32 \quad Nm\bar{v}v \quad (43)$$

Esto puede efectuarse bajo la suposición de que la magnitud de v es igual a cualquier distancia de la pared, lo que como se sabe, no es el caso si cualquier dimensión del corte transversal del canal de flujo no es infinitamente pequeña respecto a la trayectoria libre media (ley de Poisseuilles).

Si un gas fluye por un tubo cilíndrico cuyas dimensiones de corte transversal son infinitamente pequeñas en comparación con la trayectoria libre media de las moléculas de gas y observamos un pedazo de tubo de una longitud dZ , circunferencia O y área transversal A , la cantidad de movimiento recibida por este pedazo de tubo en el tiempo dt , en dirección de la superficie será

$$3\pi/32 \quad Nm\bar{v}vOdZdt \quad (44)$$

de la ley de Maxwell

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 \quad KT}{\pi \quad m}} \quad (45)$$

sustituyendo en la ecuación anterior

$$3\Pi/32 Nm \sqrt{\frac{8KT}{\Pi m}} v_0 dZ dt = E dt \quad (46)$$

Si suponemos que la pared del tubo, OdZ , recibe toda la cantidad de movimiento producida por la caída de presión, y hacemos un balance de fuerzas en el tubo

$$\sum F = (P_1 - P_2) A + E = 0 \quad (47)$$

$$E = -A(P_1 - P_2) = -A \frac{dP}{dZ} dZ \quad (48)$$

$$E dt = -A \frac{dP}{dZ} dZ dt \quad (49)$$

igualando las ecuaciones (46) y (49)

$$3\Pi/32 Nm \sqrt{\frac{8KT}{\Pi m}} v_0 = -A \frac{dP}{dZ} \quad (50)$$

si $NvA = \frac{\text{número de moléculas que fluyen}}{\text{seg}}$ = dN/dt

entonces

$$3/8 \frac{dN}{dt} m \Pi \sqrt{\frac{KT}{2\Pi m}} v_0 = -A^2 \frac{dP}{dZ} \quad (51)$$

$$3/8 \frac{dN}{dt} \sqrt{\frac{m\Pi KT}{2}} v_0 = -A^2 \frac{dP}{dZ} \quad (52)$$

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{8}{3} \frac{A^2}{\sqrt{\frac{m\Pi KT}{2}} v_0} \frac{dP}{dZ} = -\frac{8}{3} \frac{A^2}{\sqrt{\frac{m\Pi KT}{2}} v_0} \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{dZ} dZ \quad (53)$$

$$\frac{dN}{dt} = \frac{8}{3} \frac{A^2}{\sqrt{\frac{m\Pi KT}{2}} v_0} \frac{(P_1 - P_2)}{\Delta Z} \quad (54)$$

para tubos cilíndricos

$$O = 2 \Pi r \quad \text{y} \quad A = \Pi r^2$$

$$\frac{dN}{dt} = \frac{8}{3} \frac{\Pi r^3}{\sqrt{2m \Pi K T}} \frac{\Delta P}{\Delta Z} \quad (55)$$

que es el número de moléculas que fluyen por el tubo cilíndrico de longitud ΔZ bajo un gradiente de presión ΔP . Esta ecuación es válida cuando se consideran longitudes de tubos mucho más grandes que su radio.

Si sustituimos la ley de los gases ideales $P = cKT$ en la ecuación (55) tenemos

$$\frac{dN}{dt} = \Pi r^2 \frac{2r}{3} \sqrt{\frac{8KT}{\Pi m}} \frac{\Delta C}{\Delta Z} \quad (56)$$

de donde podemos definir el coeficiente de difusión como

$$D_K = \frac{2r}{3} \sqrt{\frac{8KT}{\Pi m}} \quad (57)$$

$$D_K = \frac{2}{3} r \bar{v} \quad (58)$$

donde \bar{v} es la velocidad molecular promedio.

Se puede observar que el coeficiente de difusión Knudsen, es independiente de la presión absoluta, directamente proporcional al radio del poro e inversamente proporcional a la raíz cuadrada del peso molecular.

IV TEORIA DEL EXPERIMENTO

En este trabajo se supuso difusión tipo Knudsen porque las presiones no fueron mayores de 1.2 atm. Además el radio de poro de las pastillas no excedió de 100 Å (dato proporcionado por el fabricante). Una ecuación aproximada para calcular la trayectoria libre media fue propuesta por Wheeler (18)

$$\lambda = \frac{10^{-5}}{P \text{ (atm.)}} \quad \text{cm.} \quad (59)$$

A la máxima presión usada, 1.2 atm, la ecuación anterior muestra que la trayectoria libre media es 20 veces mayor que el radio de poro, por lo tanto la suposición de difusión Knudsen es lógica.

La ecuación (55) es válida para longitudes de poro mucho más grandes que el radio. Kennard hizo una modificación a esta ecuación para tubos cortos. Sin embargo aquí utilizamos el concepto de tubos largos, dado que no se conoció la estructura geométrica del sistema poroso, definiéndose como tubos largos aquéllos cuyo radio es considerablemente menor que su longitud.

Aplicando la ley del gas ideal ($P = cKT$) a la ecuación (55) se obtiene

$$\frac{dN}{dt} = \Pi r^2 \frac{2r}{3} \sqrt{\frac{8KT}{\Pi m}} \frac{\Delta C}{\Delta Z} \quad (56)$$

Se puede definir un coeficiente de difusión Knudsen D_k , como sigue (Wheeler) (18)

$$\frac{dN}{dt} = A D_K \frac{dC}{dz} \quad (60)$$

donde A es el área transversal del poro. De la ecuación (56) se ve el coeficiente de difusión Knudsen está dado por

$$D_k = \frac{2}{3} r \sqrt{\frac{8KT}{\Pi m}} \quad (57)$$

$$D_K = \frac{2}{3} r \bar{v} \quad (58)$$

donde \bar{v} es la velocidad molecular promedio. D_k es independiente de la presión absoluta, directamente proporcional al radio de poro e inversamente proporcional a la raíz cuadrada del peso molecular.

El uso de la ecuación (60) supone condiciones de estado estacionario. La validez de esta suposición se confirma resolviendo la ecuación de la segunda ley de Fick para difusión en una dirección a través de una pastilla porosa. Las condiciones a la frontera para la solución de esta ecuación, se obtienen del experimento. Comparando el flujo a través de un segmento diferencial contra la acumulación dentro de la pastilla se ve que este último efecto es despreciable bajo las condiciones del experimento.

En el experimento se trataron dos casos:

- a) cuando la presión corriente arriba de las pastillas es constante y mayor que la atmosférica
- b) cuando la presión corriente arriba de las pastillas es variable y menor que la atmosférica.

Caso a).- Considérese una pastilla de sección transversal A ($A = \kappa' \pi r^2$, donde r es el radio de la pastilla esférica, $\kappa' = 0.70$ es un factor de corrección de forma, calculado experimentalmente. Ver apéndice E), y una longitud Z, la cual se fijó dentro de un tubo. Se alimentó gas corriente arriba de la pastilla, regulando la presión a P_0 constante. Corriente abajo, se hizo vacío cercano a cero en el volumen V_2 . La presión inicial en V_2 es P_i . El sistema se mantuvo a temperatura ambiente. Se requiere estimar como cambia la presión P con el tiempo, relacionando esto a la difusividad del poro. Sustituyendo $dC = dP/RT$ en la ecuación (60)

$$\frac{dN}{dt} = \frac{A D}{RT} K \frac{dP}{dZ} \quad (61)$$

para un gradiente finito de presión

$$\frac{V}{RT} \frac{dP}{dt} = \frac{A D}{ZRT} K (P_0 - P) \quad (62)$$

$$\frac{dP}{P_o - P} = \frac{A D}{ZV K} dt \quad (63)$$

$$\int_{P_i}^P \frac{dP}{P_o - P} = \int_0^t \frac{A D}{ZV K} dt \quad (64)$$

$$- \ln \frac{P_o - P}{P_o - P_i} = \frac{A D K}{ZV} t \quad (65)$$

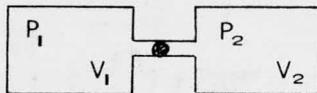
$$2.3 \log \frac{P_o - P_i}{P_o - P} = \frac{A D K}{ZV} t \quad (66)$$

Si graficamos $\log \frac{P_o - P_i}{P_o - P}$ vs t encontramos una linea recta cuya pendiente es $\bar{m} = ADk/2.3ZV$ y de aquí la difusividad puede ser calculada

$$D_k = \frac{2.3 \bar{m} Z V}{\alpha' A} \quad (67)$$

donde α' es un factor de corrección para pastillas esféricas. (Ver apéndice E).

Caso b).- Considérese una pastilla asegurada en un sistema cerrado como se ilustra



Las presiones P_1 y P_2 , están abajo de la presión atmosférica siendo P_1 considerablemente mayor que P_2 , la cual estará cercana a cero. La difusión se lleva a cabo disminuyendo P_1 y elevando P_2 . El sistema se mantuvo a temperatura ambiente

como en el caso a). Se requiere relacionar P_1 contra t , para obtener la difusividad. Sustituyendo $dC = dP/RT$ en la ecuación (60)

$$\frac{V_1}{R T} \frac{dP_1}{dt} = \frac{A D_K}{RT} \frac{dP}{dz} \quad (68)$$

considerando gradientes finitos

$$\frac{dP_1}{dt} = \frac{A D_K}{V_1} \frac{P_2 - P_1}{Z} \quad (69)$$

$$\frac{dP_1}{dt} = - \frac{A D_K}{Z V_1} (P_1 - P_2) \quad (70)$$

$$\frac{dP_1}{dt} = - \frac{A D_K}{Z V_1} P_1 + \frac{A D_K}{Z V_1} P_2 \quad (71)$$

el número total de moles en el sistema es

$$n_t = (P_1 V_1 + P_2 V_2) \frac{1}{R T} \quad (72)$$

$$P_2 = \frac{R T n_t}{V_2} - P_1 V_1 / V_2 \quad (73)$$

$$\frac{dP_1}{dt} = - \frac{A D_K}{Z V_1} P_1 + \frac{A D_K}{Z} \frac{R T n_t}{V_1 V_2} - \frac{A D_K}{Z} \frac{P_1 V_1}{V_1 V_2} \quad (74)$$

$$\frac{dP_1}{dt} = - \frac{A D_K}{Z V_1} \left(1 + \frac{V_1}{V_2} \right) P_1 + \frac{A D_K}{Z V_1} \frac{R T n_t}{V_2} \quad (75)$$

Sea

$$\bar{K} = \frac{A D_K}{Z V_1} \left(1 + \frac{V_1}{V_2} \right) \quad (76)$$

$$G = \frac{A D_2 RT n_t}{z V_1 V_2} \quad (77)$$

entonces la ecuación (75) queda

$$\frac{dP_1}{dt} = -\bar{K} P_1 + G \quad (78)$$

cuya solución es como sigue:

$$\frac{dP_1}{dt} + \bar{K} P_1 = G \quad (78)$$

el factor integrante es $e^{\int_0^t \bar{K} dt} = e^{\bar{K} t}$

sustituyendo en la ecuación anterior

$$\begin{aligned} e^{\bar{K} t} \frac{dP_1}{dt} + \bar{K} P_1 e^{\bar{K} t} &= G e^{\bar{K} t} \\ \frac{d}{dt} \left(P_1 e^{\bar{K} t} \right) &= P_1 \bar{K} e^{\bar{K} t} + e^{\bar{K} t} \frac{dP_1}{dt} \\ \frac{d}{dt} \left(P_1 e^{\bar{K} t} \right) &= G e^{\bar{K} t} \\ P_1 e^{\bar{K} t} &= G \int e^{\bar{K} t} dt \\ P_1 e^{\bar{K} t} &= \frac{G}{\bar{K}} e^{\bar{K} t} + C \\ P_1 &= \frac{G}{\bar{K}} + C e^{-\bar{K} t} \\ \frac{P_1}{C} &= \frac{G}{\bar{K} C} + e^{-\bar{K} t} \\ \ln \left(\frac{P_1}{C} - \frac{G}{\bar{K} C} \right) &= -\bar{K} t \end{aligned}$$

$$2.3 \log \left(\frac{P_1}{C} - \frac{G}{\bar{K}} \right) = - \bar{K} t \quad (79)$$

$$2.3 \log \left(P_1 - \frac{G}{\bar{K}} \right) = - \bar{K} t + 2.3 \log C \quad (80)$$

entonces una gráfica de $\log (P_1 - G/\bar{K})$ contra t debe dar una línea recta de pendiente

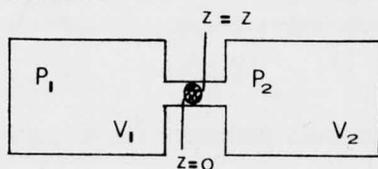
$$\bar{m} = - \frac{A D_K}{2.3 Z V_1} \left(1 + \frac{V_1}{V_2} \right) \quad (81)$$

a partir de la cual se puede obtener D_K

$$D_K = \frac{\bar{m} 2.3 Z V_1}{A} \left(\frac{V_2}{V_1 + V_2} \right) \quad (82)$$

La suposición del estado cuasiestacionario para las condiciones del experimento, fue confirmada teóricamente por la resolución de la ecuación de la segunda ley de Fick para demostrar que la acumulación dentro de las pastillas fue despreciable.

COMPROBACION MATEMATICA DE LA VALIDEZ DE LA SUPOSICION DEL ESTADO ESTACIONARIO.-



La segunda ley de Fick para difusión en una dirección establece

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \quad (83)$$

de la ley de los gases ideales $P = CRT$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial Z^2} \quad (84)$$

haciendo

$$P(Z, T) = Z(Z) T_0(t) \quad (85)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial t}\right)_Z = Z T_0' \quad (86)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial Z}\right)_t = T_0 Z' \quad (87)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial Z^2}\right)_t = T_0 Z'' \quad (88)$$

sustituyendo (86) y (88) en ecuación (84) tenemos

$$D T_0 Z'' = Z T_0' \quad (89)$$

$$\frac{D Z''}{Z} = \frac{T_0'}{T_0} = \mu \quad (90)$$

$$\frac{D Z''}{Z} = \mu \quad (91)$$

$$\frac{T_0'}{T_0} = \mu \quad (92)$$

Si consideramos $\mu > 0$ y decimos $\mu = \gamma^2$ por conveniencia

$$T_0' = \gamma^2 T_0 \quad (93)$$

por lo tanto

$$T_0 = A' e^{\gamma^2 t} \quad (94)$$

esta no es válida ya que la presión no puede aumentar infinitamente con el tiempo.

Si $\mu < 0$ decimos $\mu = -\gamma^2$ entonces

$$T_0' = -\gamma^2 T_0 \quad (95)$$

$$\frac{DZ''}{Z} = -\gamma^2 \quad (96)$$

$$Z'' + \frac{\gamma^2 Z}{D} = 0 \quad (97)$$

las soluciones de estas ecuaciones son

$$T_0 = A' e^{-\gamma^2 t} \quad (98)$$

y

$$Z = B \cos \frac{\gamma}{\sqrt{D}} Z + C \operatorname{sen} \frac{\gamma}{\sqrt{D}} Z \quad (99)$$

por lo tanto

$$P(t, Z) = A'e^{-\gamma^2 t} \left[B \cos \frac{\gamma}{\sqrt{D}} Z + C \operatorname{sen} \frac{\gamma}{\sqrt{D}} Z \right] \quad (100)$$

$$P(t, Z) = e^{-\gamma^2 t} \left[B' \cos \frac{\gamma}{\sqrt{D}} Z + C' \operatorname{sen} \frac{\gamma}{\sqrt{D}} Z \right] \quad (101)$$

Para hacer una afirmación de la validez de la suposición del estado estacionario, la acumulación dentro de la pastilla debe ser comparada con el flujo a través de ésta. Si la acumulación es extremadamente pequeña en relación al flujo, la suposición del estado estacionario es válida.

Las constantes B', C' y γ se evalúan de los datos experimentales.

Las siguientes condiciones a la frontera son importantes para la solución de la ecuación. (Datos tomados del experimento núm. 14).

a) $P(0,0) = B' = 21.7 \text{ cm.}$ (presión inicial en el volúmen I)

(102)

b) $P(0,Z) = B' \cos \frac{\gamma}{\sqrt{D}} Z + C' \operatorname{sen} \frac{\gamma}{\sqrt{D}} Z$ (103)

$P(0,Z) = 1.2 \text{ cm}$ (presión inicial en el volumen II)

(104)

$$c) P(t,0) = P_1(t) \quad (105)$$

De la ecuación (101)

$$P(t,0) = B'e^{-\gamma^2 t} \quad (106)$$

$$P(t,0) = 21.7e^{-\gamma^2 t} \quad (107)$$

$$P(t,0) = P_1(t) \quad (108)$$

la presión en el volumen I, después de 4500 seg., fue de 21.53 cm., por lo tanto

$$\begin{aligned} P_1(4500) &= 21.53 \\ 21.7 e^{-\gamma^2} &= 21.53 \\ e^{-\gamma^2} &= 21.53/21.7 = 0.992 \\ -\gamma^2(4500) &= \ln 0.992 \\ -\gamma^2 &= \ln 0.992/4500 \\ -\gamma^2 &= -0.008/4500 = 1.7849 \times 10^{-6} \\ \gamma &= \pm 1.336 \times 10^{-3} \\ \gamma &= \pm 1.336 \times 10^{-3} \end{aligned} \quad (109)$$

$$\text{acumulación} = \frac{D}{RT} \frac{\partial^2 P}{\partial Z^2} \quad \text{gmol/cm}^3/\text{seg} \quad (110)$$

$$\text{flujo} = \frac{AD}{RT} \frac{dP}{dZ} \quad \text{gmol/seg} \quad (111)$$

$$\frac{dP}{dZ} = e^{-\gamma^2 t} \left[-B' \frac{\gamma}{D^h} \operatorname{sen} \frac{\gamma}{D^h} Z + C' \frac{\gamma}{D^h} \cos \frac{\gamma}{D^h} Z \right] \quad (112)$$

$$\frac{\partial P}{\partial Z} = e^{-\gamma^2 t} \left[-B' \frac{\gamma^2}{D} \cos \frac{\gamma Z}{D^h} - C' \frac{\gamma^2}{D} \operatorname{sen} \frac{\gamma}{D^h} Z \right] \quad (113)$$

La acumulación dentro de la pastilla dividida entre el flujo deberá ser un número muy pequeño

$$\frac{\text{Acumulación (Volumen total de poro)}}{\text{Flujo}} = \frac{\frac{D}{RT} \frac{\partial^2 P}{\partial Z^2}}{\frac{AD}{RT} \frac{dP}{dZ}} \quad (0.02189) \quad (114)$$

$$= \frac{[-B' \gamma^2 / D \cos \gamma / D^h Z - C' \gamma^2 / D \operatorname{sen} \gamma / D^h Z] (0.02189)}{A [-B' \gamma / D^h \operatorname{sen} \gamma / D^h Z + C' \gamma / D^h \cos \gamma / D^h Z]} \quad (115)$$

$$= \frac{-B' \gamma / D^h \cos \gamma / D^h Z - C' \gamma / D^h \operatorname{sen} \gamma / D^h Z}{-AB' \operatorname{sen} \gamma / D^h Z + AC' \cos \gamma / D^h Z} \quad (0.02189) \quad (116)$$

De b) (117)

$$C' \operatorname{sen} \gamma / D^h Z = 1.2 - B' \cos \gamma / D^h Z$$

$$Z = 0.29 \text{ cm}$$

$$\begin{aligned} \text{Volumen total} \\ \text{de poro} &= 0.02189 \end{aligned}$$

$$D = 0.005239$$

$$A = \pi Z^2 / 4 = 0.06605$$

$$D^h = 0.07238$$

$$\frac{\gamma}{D^h} = 0.01846$$

$$\gamma = 1.336 \times 10^{-3}$$

$$\cos \gamma / D^h Z \doteq 1$$

$$B' = 21.7$$

$$\operatorname{sen} \gamma / D^h Z = 9.3434 \times 10^{-5}$$

sustituyendo en ecuación (117)

$$C' \text{sen } \frac{1.336 \times 10^{-3}}{.07238} (.29) = 1.2 - 21.7 \cos \frac{1.336 \times 10^{-3}}{.07238} (.29)$$

$$C' (9.3434 \times 10^{-5}) = 1.2 - 21.1 (1)$$

$$C' = - 21943.697$$

sustituyendo en ecuación (116), tenemos

$$\begin{aligned} \frac{\text{Acumulación (vol. poro)}}{\text{flujo}} &= \frac{-21.7(.01846)(1) + 21943.7(.01846)}{-(.0661)(21.7)(9.34 \times 10^{-5}) - (.0661)} \\ &\quad \frac{(9.34 \times 10^{-5})(.02189)}{(21943.7)(1)} \\ &= \frac{-.4 + .03785(.02189)}{-1.3402 \times 10^{-4} - 1450.5} = \frac{-0.3627(.02189)}{-1450.4787} \end{aligned}$$

$$\frac{\text{Acumulación (vol. poro)}}{\text{flujo}} = 5.4740 \times 10^{-6}$$

lo cual demuestra una acumulación dentro de la pastilla despreciable, comparada con el flujo a través de la misma.

EXPERIMENTO.-

Se probaron pastillas de alúmina para evaluar la difusividad en los poros. Se midieron los cambios de presión en el sistema con un manómetro de mercurio y un catetómetro. Los cambios de presión son una medida del flujo del gas a través de las pastillas.

Se hizo un análisis estadístico de los resultados para examinar los efectos de presión y de gases diferentes.

V EQUIPO Y MATERIALES

EQUIPO.-

(Fig. 4); se forzaron cuatro pastillas dentro de tubos tygon que a su vez se colocaron en paralelo por medio de distribuidores (manifolds). Los recipientes a cada lado de las pastillas tienen aproximadamente 2 litros de capacidad cada uno. M_1 y M_2 son manómetros de mercurio. La presión corriente arriba de las pastillas, se reguló con el regulador del tanque de suministro y una válvula de aguja auxiliar.

MATERIAL Y SUS PROPIEDADES.-

Material	Diámetro mm. (Z)	Fracción Vacía θ	ρ_p g/cc.	Area Sup. $m^2/g.$	V_D cc/g.	Radio de Poro \AA
pastillas de alúmina proporcio- nadas por Rhodia Me- xicana	2.9	.28	.75	290	.53	37

Los gases de prueba fueron hidrógeno grado electrolítico y oxígeno grado comercial.

VI PROCEDIMIENTO DE OPERACION

Se usaron dos procedimientos.

Caso a).- Cuatro pastillas seleccionadas al azar se montaron dentro de tubos tygon de manera forzada para evitar fugas entre la pastilla y la pared del tubo, y los tubos se montaron en los distribuidores. Con las válvulas A, H e I cerradas y las demás abiertas, se hizo vacío en el sistema hasta una presión de 2cm de mercurio absolutos; se cerró la válvula B y se alimentó el gas de prueba por las válvulas A y J, hasta regular a la presión atmosférica. Esta operación se repitió por cinco veces para purgar perfectamente el sistema y asegurar que el remanente de gases no deseados fuera despreciable.

Después de la última purga se alimentó gas hasta una presión mayor que la atmosférica y se tomó la lectura del manómetro M_1 . Se dejó el aparato por 12 hrs. y se volvió a leer el manómetro M_1 ; si no hay diferencia entre las dos lecturas se puede asegurar que no existen fugas en el sistema y el aparato está listo para la corrida. Se hizo vacío en el sistema hasta 2cm de mercurio absolutos, se cerraron las válvulas B, C, D, E, F y G y se alimentó el gas por medio de la válvula H, a una presión mayor de 59cm de mercurio absolutos, la

cual se mantuvo constante durante la corrida y fue leída en el manómetro M_1 ; se abrieron las válvulas D, E, F y G y se dejó estabilizar el manómetro M_2 ; una vez estable, se tomó la lectura del M_1 y empezó la difusión. Se leyó el M_2 con el catetómetro a intervalos de 15min. La corrida duró 75 minutos, dando un cambio neto del nivel de mercurio en el M_2 de 2cm aproximadamente. Al final de la corrida se cerró la válvula H, se abrió la C y el sistema se desalojó por la válvula I.

Caso b).- La diferencia principal con el caso a), es que aquí la presión corriente arriba varió con el tiempo. Se trabajó con presiones abajo de 58cm de Hg abs. Se repitió el ciclo de purga y la prueba de fugas como en el caso a). Con las válvulas A, H e I cerradas, se evacuó el sistema hasta 2cm de Hg abs. Se cerraron las válvulas B, C, D, E, F y G. Con las válvulas A y J abiertas, se alimentó gas a una presión menor de 58cm leída en el M_1 , se cerró la válvula A y se abrieron D, E, F y G. Se dejó estabilizar el M_2 , se cerró la válvula J y se tomaron las lecturas de M_1 y M_2 , empezó la difusión aumentando la presión en el recipiente 2 y disminuyendo en el 1. Estos cambios de presión se leyeron en el M_2 , a intervalos regulares de tiempo. La prueba duró aproximadamente 75min. y el cambio neto en el M_2 fue de 2cm aproximadamente.

El diámetro de las pastillas se determinó midiéndolas con un vernier en diferentes posiciones y promediando las diferentes lecturas.

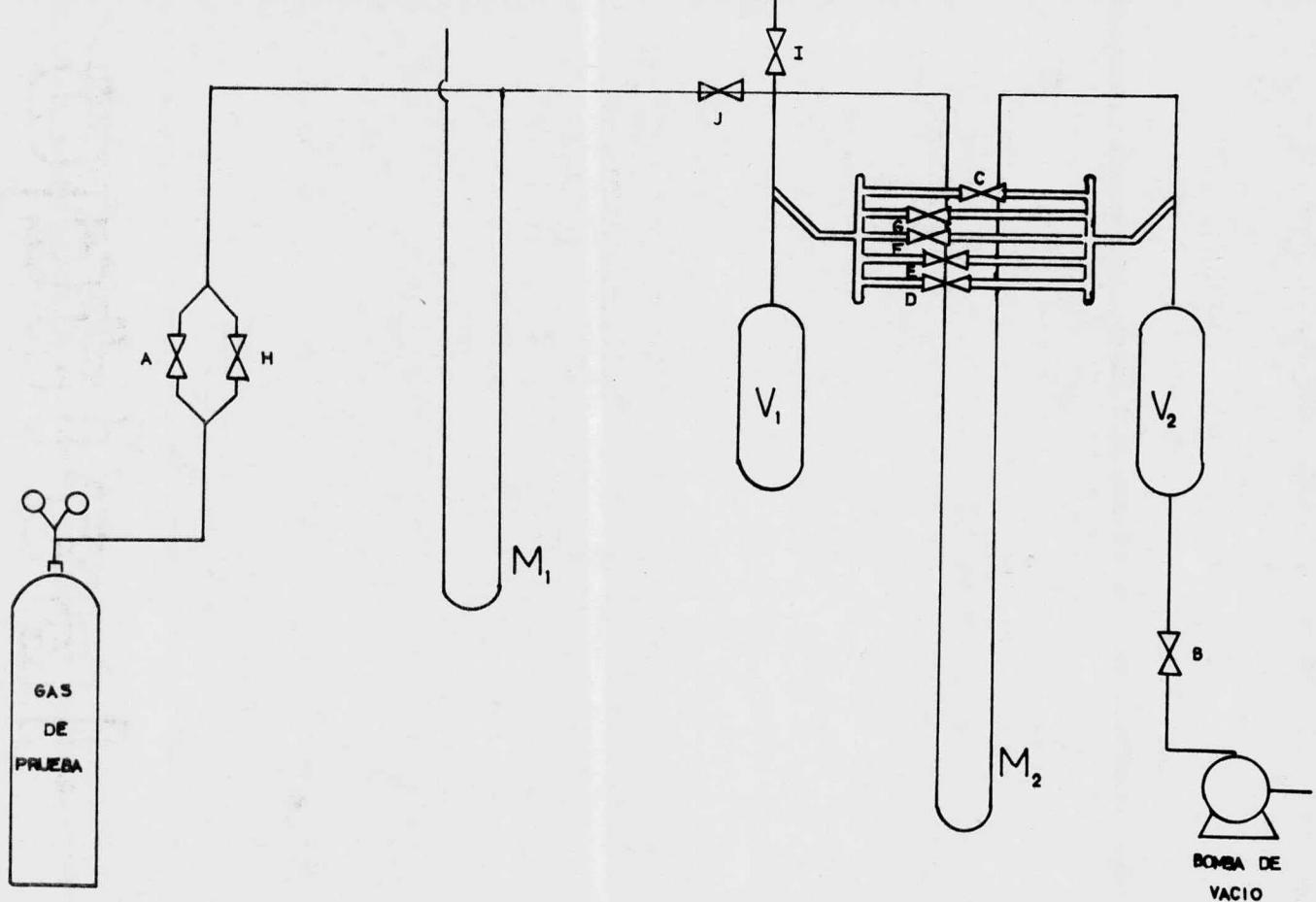


Fig 4

VII UTILIZACION DE LOS DATOS

Los coeficientes de difusión efectiva se calcularon de la siguiente manera:

Caso a).- Se grafica $\log (P_0 - P_i/P_0 - P)$ contra t , para obtener una línea recta (ecuación 66). Los datos se ajustaron por medio de un análisis de regresión. Las gráficas típicas para este caso se muestran en el apéndice B. Las pendientes se sustituyeron en la ecuación (67) y ya que las pastillas fueron de forma esférica, se usó un factor de corrección por forma, el cual fue encontrado por el método de WW Meyer. (Ver apéndice E).

Caso b).- Graficando $\log (P_1 - G/K)$ contra t (ecuación 80), se obtiene una recta con la regresión lineal correspondiente. Las gráficas típicas se muestran en el apéndice B. Las pendientes se sustituyen en la ecuación (82), para obtener los valores de D_K .

Los procedimientos de cálculo se muestran en el apéndice A.

VIII RESULTADOS

SOPORTE PARA CATALIZADORES DE ALUMINA.-
(Ver apéndice D)

Gases: hidrógeno; oxígeno

Presión corriente arriba de las pastillas: 22-82cm de Hg.

Presión corriente abajo de las pastillas: 0.6-2.2cm de Hg.

Temperatura: ambiente

TABLA 1

O X I G E N O

Caso a)			Caso b)		
P_1	P_2	D_K	P_1	P_2	D_K
67.6	0.6	0.004992	53.8	0.8	0.006354
59.8	0.6	0.006202	53.8	0.6	0.005574
64.8	1.2	0.005560	57.4	0.6	0.005685
65.8	1.0	0.005827	35.8	1.4	0.005953
81.7	1.2	0.005387	45.6	2.2	0.005507
67.2	1.6	0.005952	21.7	1.2	0.005685
71.7	1.3	0.005293	57.4	1.1	0.006421

H I D R O G E N O

Caso b)

56.8	1.5	0.02292
57.6	0.6	0.03059
54.0	0.9	0.02381
44.5	2.2	0.02443

Las presiones están dadas en cm de mercurio y las difusividades en cm^2/seg .

ANALISIS ESTADISTICO DE LOS DATOS.-

Se realizó una comparación estadística para demostrar si existe o no diferencia significativa entre los D_K 's determinados a diferentes presiones. La prueba usada fue una comparación entre dos medias.

De la tabla 1 se obtiene:

O X I G E N O

Caso a	Caso b
$n = 7$	$n = 7$
$\Sigma x = 0.039213$	$\Sigma x = 0.041179$
$\Sigma x^2 = 2.2071 \times 10^{-4}$	$\Sigma x^2 = 0.00024308$
$\Sigma (x - \bar{x})^2 = 1.0487 \times 10^{-6}$	$\Sigma (x - \bar{x})^2 = 8.3145 \times 10^{-7}$
$\bar{x} = 0.005602$	$\bar{x} = 0.0058827$

$$d = \bar{x}_2 - \bar{x}_1 \quad (118)$$

$$d = 0.005882 - 0.005602 = 2.8070 \times 10^{-4}$$

$$s^2 = \frac{\Sigma(x_1 - \bar{x}_1)^2 + \Sigma(x_2 - \bar{x}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2} \quad (119)$$

$$s^2 = \frac{8.3145 \times 10^{-7} + 1.0487 \times 10^{-6}}{12}$$

$$s = 3.9583 \times 10^{-4}$$

ya que $t_{12,0.05} = 2.18$, el límite de confianza a 95% está dado por

$$d \pm t_{n_1, n_2, \alpha} s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}} \quad (120)$$

$$2.807 \times 10^{-4} \pm 2.18 \times 3.9583 \times 10^{-4} \sqrt{2/7}$$

$$2.807 \times 10^{-4} \pm 4.6124 \times 10^{-4}$$

ya que este intervalo incluye el cero, la diferencia no es significativa para el nivel de 5%, es decir,

$$t_c = \frac{d}{s \sqrt{1/n_1 + 1/n_2}} \quad (121)$$

$$t_c = \frac{2.807 \times 10^{-4}}{3.9583 \times 10^{-4} \sqrt{2/7}} = 1.3267$$

$$t_{12,0.05} = 2.18$$

como $t_c < t_{12,0.05}$ entonces no hay diferencia significativa entre las D_K 's.

A continuación se hace una comparación entre D_K 's de diferentes gases

De la tabla (1)

O X I G E N O	H I D R O G E N O
$n_1 = 7$	$n_2 = 4$
$\Sigma x = 0.041179$	$\Sigma x = 0.1018$
$\Sigma x^2 = 0.00024308$	$\Sigma x^2 = 0.002625$
$\Sigma (x-\bar{x})^2 = 8.3145 \times 10^{-7}$	$\Sigma (x-\bar{x})^2 = 3.6550 \times 10^{-5}$
$\bar{x} = 0.0058827$	$\bar{x} = 0.02544$

$$d = 0.02544 - 0.0058827 = 0.019557$$

$$s^2 = \frac{8.3145 \times 10^{-7} + 3.6550 \times 10^{-5}}{9} = 4.1536 \times 10^{-6}$$

$$s = 2.038 \times 10^{-3}$$

ya que $t_{9,0.05} = 2.262$, el límite de confianza al 95% está dado por

$$0.019557 \pm 2.262(2.038 \times 10^{-3})(0.62678)$$

$$19.557 \times 10^{-3} \pm 2.889 \times 10^{-3} ; (2.245 \times 10^{-2}, 1.661 \times 10^{-2})$$

ya que este intervalo no incluye al cero, la diferencia es significativa para el nivel 5%

$$t_c = \frac{0.019557}{2.038 \times 10^{-3} \sqrt{1/7 + 1/4}} = 15.31$$

$t_c \gg t_{9,0.05}$ entonces la diferencia es significativa.

IX DISCUSION Y CONCLUSIONES

El análisis estadístico de los datos muestra, al comparar las medias de los datos de D_K 's para un mismo gas a diferente presión, que estos valores de D_K 's son indistinguibles de lo que se puede concluir que, para el rango de presiones utilizadas, los D_K 's obtenidos son independientes de la presión tal y como anticipa la teoría de flujo Knudsen.

Por otra parte, la diferencia de medias de D_K 's para diferentes gases es significativa estadísticamente, lo que indica que el coeficiente de difusión Knudsen es función del tipo de gas utilizado tal como se esperaba.

Se pensaba obtener una relación D_{K_H}/D_{K_O} cercana a 3.984, que es el valor teórico para esta relación. El valor de la relación obtenida experimentalmente fue de 4.32, lo que representa un error del 9%.

Esta diferencia puede ser explicada por la presencia de gases no deseados en las mediciones para el oxígeno, ya que no se dispuso de oxígeno purificado, sino oxígeno comercial. La forma en la que estos gases influyen en la determinación de las difusividades sería: dado que D_K es calculado de lecturas de presión y no de concentración, la presencia de otro

gas diferente al oxígeno implica que no se esté leyendo la presión de oxígeno sino de la mezcla de gases.

Debido a la sencillez del aparato, facilidad de operación y exactitud, esta técnica podrá, en un momento dado, utilizarse en la determinación de coeficientes de difusión Knudsen efectivos para catalizadores que vayan a ser usados en procesos en los que se presume existirá flujo a régimen Knudsen. Por las mismas ventajas antes mencionadas, además del bajo costo del equipo, se recomienda el uso de esta técnica para fines didácticos.

NOMENCLATURA

A	Area de sección transversal del poro (cm^2)
A', B', C'	Constantes (ecuaciones 100, 101)
b	Ordenada al origen
C	Concentración (gmol/cm^3)
c	Velocidad molecular
D_{1-2}	Coefficiente de Difusión Ordinaria (cm^2/seg)
D_k	Coefficiente de Difusión Knudsen (cm^2/seg)
D_s	Coefficiente de Difusión Superficial (cm^2/seg)
d	Diferencia entre medias (ecuación 118)
dv	Elemento de volumen del ángulo sólido
E	Cantidad de movimiento
E_s	Energía de activación ($\text{g-cal}/\text{g mol}$)
G	$AD_k RTn_t / Z_1 V_1 V_2$ (ecuación 77)
J_I	Flux. flujo molar ($\text{g mol}/\text{seg cm}^2$)
J_s	Flujo de difusión superficial ($\text{g mol}/\text{seg cm}^2$)
K	Constante de Boltzmann
\bar{K}	$AD_k / ZV_1 (1 + V_1/V_2)$ (ecuación 76)
k	Constante (ecuaciones 36, 38, 40, 42)
L	Radio del ángulo sólido (fig. 1)
M_1, M_2	Manómetros (fig. 4)
M_A, M_B	Peso molecular (ecuación 4)
m	Masa de una molécula

\bar{m}	Pendiente de la recta (seg^{-1}) (ecuaciones 67, 81)
N	Número de moléculas
N_o	Número total de moléculas
N_u	Número de moléculas que salen del elemento de vol.
$N(t)$	Número de moléculas que no colisionan
n_t	Número total de moléculas en el sistema
o	Perímetro del tubo de flujo (cm)
$P(t)$	Probabilidad de no colisión
P_o	Presión constante corriente arriba (mmHg abs)
P_1	Presión en V_1 (mm Hg abs)
P_2	Presión en V_2
P_i	Presión inicial corriente abajo (mm Hg abs)
Q	Cantidad de movimiento por cm^2 y por seg
R	Constante general del estado gaseoso
r	Radio de poro (cm)
\bar{r}	Coefficiente de correlación
S_g	Area superficial (m^2/g)
S_v	Area superficial por unidad de volumen (cm^2/cm^3)
s	Superficie del ángulo sólido
\bar{s}	Desviación standar (ecuación 119)
T	Temperatura

t	Tiempo
$t_{v,\alpha}$	t "student" (ecuación 121)
U	Número de golpes de moléculas del gas que chocan contra una unidad de superficie
V	Volumen
V_p	Volumen de poro (cm^3/g)
V_1	Volumen de recipiente 1
V_2	Volumen de recipiente 2
v	Velocidad geométrica media
\bar{v}	Velocidad media aritmética
w	Componente de velocidad, paralelo a la pared del tubo de flujo
x	Angulo azimutal
\bar{v}	Media
y_1, y_2	Fracción mol (ecuación 1)
z	Longitud del tubo de flujo
α	Velocidad más probable
α'	Factor de corrección para pastillas esféricas (Ver apéndice E)
γ	Constante
μ	Constante (ecuación 90)
λ	Trayectoria libre media
ρ_p	Densidad de la pastilla (g/cm^3 del volumen de pastilla)
τ	Factor de Tortuosidad

τ_s	Tortuosidad para difusión superficial
$\sum F$	Sumatoria de fuerzas
σ	Varianza
ϕ	Angulo polar
ω	Angulo sólido
θ	Fracción vacía (cm^3 poros/ cm^3 pastilla)
$\bar{\theta}$	Tiempo medio entre colisiones

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Anderson J.B.

A Chemical Reactor Laboratory for Undergraduate Instruction.
Department of Chemical Engineering
Princeton University. N. Jersey (1968)

- 2.- Bennett. C.A. y Franklin N.L.

Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry.
John Wiley & Sons Inc. (1953)

- 3.- Castellan G.W.

Physical Chemistry
Addison-Wesley Publishing Co. (1969)

- 4.- Crank J.

"The Mathematics of Diffusion"
Clarindon Press. Oxford 1975

- 5.- Feymann. R., Leighton R.B. y Sands M.

The Feymann Lectures on Physics. Vol. 1
Addison-Wesley Publishing Co. (1963)

- 6.- Gilliland E.R., Baddour R.F. y Russell J.L.

Rates of Flow Through Microporous Solids
AICHE JOURNAL, Mar. 1958

- 7.- Hobler T.

Mass Transfer and Absorbers
Pergamon Press Inc. New York (1966)

8.- Hoogschagen J.

Diffusion in Porous Catalysts and Absorbents
Industrial and Engineering Chemistry
Vol. 47 N° 5 may. 1955

9.- Kennard E.H.

"Kinetic Theory of Gases"
Mc Graw Hill New York 1938

10.- Knudsen Martin

"The Kinetic Theory of Gases"
London Methuen & Co. LTD 1952

11.- Knudsen Martin

Die Gesetze der Molekularströmung un der inneren
Reibungastromung der Gase durch Roheren
Annalen der Physik 28, 75 (1909)

12.- Loeb B. Leonard

"The Kinetic Theory of Gases"
Dover Publications Inc. 1961

13.- Meyer W.W., L.L. Hegedus and R. Aris.

Geometric Correction Factors for the Weisz Diffusivity
Cell
Journal of Catalysis
42, 135-138 (1976)

14.- Satterfield Ch. N.

Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis
M.I.T. Press (1970)

15.- Smith J.M.

Chemical Engineering Kinetics
Mc Graw Hill Kogakusha LTD (1970)

16.- Villet R.H. y Wilhelm R.H.

Knudsen Flow-Diffusion in Porous Pellets
Industrial and Engineering Chemistry
Vol. 53 N° 10 (1961)

17.- Weisz P.B.

Diffusivity of Porous Particles
Z. Physik Chem. Frankfurt
Vol. 11, 1 (1957)

18.- Wheeler A.

Reaction Rates and Selectivity in Catalyst Pores
Advance in Catalysis - Vol. III
Academic Press. New York (1951)

19.- Alumina Catalyst Carriers Spheralite Rhone-Poulenc-
Chimie-Fine

Technical Bulletin

X APENDICES

APENDICE A.-
(Ejemplos de cálculo)

Caso a.- Difusión de gas a presión constante corriente arriba de las pastillas de catalizador.

Oxígeno

Presión en $M_1 = 64.8\text{cm Hg abs.}$

Presión en $M_2 = 63.6\text{cm Hg abs.}$

Tiempo (min)	Catetómetro (cm)	Diferencia del Catetómetro	$P_0 - P$	$\log P_0 - P_i/P_0 - P$
0	37.79	--	63.60	0.0
15	37.68	0.11	63.49	7.5179×10^{-4}
30	37.57	0.11	63.38	1.5049×10^{-3}
45	37.47	0.10	63.28	2.1906×10^{-3}
60	37.36	0.11	63.17	2.9462×10^{-3}
75	37.26	0.10	63.07	3.6343×10^{-3}

Análisis de regresión

$$\bar{y} = 1.838 \times 10^{-3}$$

$$\sigma_y = 1.2415 \times 10^{-3}$$

$$\sum x_i y_i / n = 1.0071 \times 10^{-1}$$

$$b = 2.09 \times 10^{-5}$$

$$\bar{m} = 4.8456 \times 10^{-5} = 8.0760 \times 10^{-7}$$

$$\bar{r} = 0.99985$$

Datos para el cálculo del coeficiente de difusión

Diámetro de la pastilla: Z (cm) = 0.29cm

Factor de corrección de forma $\alpha' = 0.7$

Volumen $V_2 = 1909 \text{ cm}^3$

de la gráfica de $\log \left[\frac{P_o - P_i}{P_o - P} \right]$ vs t (ver apéndice B), se obtiene la pendiente $m = 4.8456 \times 10^{-5} \text{ min.}^{-1} = 8.0760 \times 10^{-7} \text{ seg}^{-1}$

$$D_K = \frac{2.3 \bar{m}ZV}{\alpha'A} \quad (67)$$

$$D_K = \frac{2.3 \bar{m}ZV}{\alpha'4(\pi/4)Z^2} = \frac{2.3 (8.0760 \times 10^{-7}) (1909)}{(0.70) \pi (0.29)}$$

$$D_K = 0.005560 \text{ cm}^2/\text{seg}$$

Caso b.- Difusión de gas a presión variable corriente arriba de las pastillas de catalizador.

Oxígeno

Presión en $M_1 = 21.7 \text{ cm Hg abs.}$

Presión en $M_2 = 20.5 \text{ cm Hg abs.}$

Presión inicial en recipiente $V_1 = 21.7 \text{ cm Hg abs.}$

Presión inicial en recipiente $V_2 = 1.2 \text{ cm Hg abs.}$

$$G/K = \frac{21.7 (1987) + (1909) 1.2}{1987 + 1909} = 11.655$$

Tiempo	Catetó- metro (cm)	Dif. Cate tómetro	Corrección volumen	P ₁	P ₁ ^{-G/K}	log(P ₁ ^{-G/K})
0	13.26	---	---	21.70	10.045	1.0019
15	13.22	0.04	0.0384	21.66	10.000	1.0003
30	13.19	0.03	0.0288	21.63	9.978	0.9990
45	13.15	0.04	0.0384	21.59	9.940	0.9973
60	13.11	0.04	0.0384	21.56	9.9022	0.9957
75	13.08	0.03	0.0288	21.15	9.8760	0.9946

Nota: las lecturas del catetómetro se corrigen por las diferencias de volumen que existe entre los dos recipientes.

Análisis de regresión

$$\bar{y} = 0.9981$$

$$\sigma_y = 2.5408 \times 10^{-3}$$

$$\sum x_i y_i / n = 37.365$$

$$\bar{m} = 9.7143 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1} = 1.6190 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$$

$$b = 1.0009$$

$$\bar{r} = -.979$$

$$V_1 = 1987$$

$$V_2 = 1909$$

Factor de corrección por volumen = 0.96074

$$\bar{m} = \frac{AD_K}{2.3ZV_1} (1 + V_1/V_2)$$

$$D_K = \frac{\bar{m} 2.3 ZV_1}{\alpha' A} \frac{V_2}{V_1 + V_2} = \frac{\bar{m} 2.3 ZV_1}{\alpha' 4(\pi/4)Z^2} \left(\frac{V_2}{V_1 + V_2} \right) \quad (82)$$

$$D_K = \frac{-1.6190 \times 10^{-6} (2.3) (1987)}{0.70 (\pi) (0.29)} \times \frac{1909}{1987 + 1909}$$

$$D_K = 0.0056849 \text{cm}^2/\text{seg}$$

APENDICE B.-

(Datos de las Corridas y Gráficas Correspondientes)

Número 1		Número 2	
Caso a (oxígeno)		Caso a (oxígeno)	
Vacío =	.6cm	Vacío =	.6cm
P ₁ =	59.8cm	P ₁ =	67.6cm
Δ h ₁ =	1.2cm	Δ h ₁ =	9cm
Δ h ₁₋₂ =	59.2cm	Δ h ₁₋₂ =	67cm
min. Lectura (cm)		min. Lectura (cm)	
0	35.56	0	39.71
15	35.45	15	39.61
30	35.33	30	39.52
45	35.22	45	39.41
60	35.12	60	39.31
75	35.01	75	39.21
Dk = .006202cm ² /seg		Dk = .004992cm ² /seg	
(Fig. 5)		(Fig. 6)	

Número 3
 Caso a (oxígeno)
 Vacío = 1.2cm
 $P_1 = 64.8\text{cm}$
 $\Delta h_{1-2} = 63.8\text{cm}$
 min. Lectura (cm)

0	37.79
15	37.68
30	37.57
45	37.47
60	37.36
75	37.26

$Dk = .005560\text{cm}^2/\text{seg}$
 (Fig. 7)

Número 4
 Caso a (oxígeno)
 Vacío = 1cm
 $P_1 = 65.8\text{cm}$
 $\Delta h_1 = 7.2\text{cm}$
 $\Delta h_{1-2} = 64.8\text{cm}$
 min. Lectura (cm)

0	37.45
15	37.30
30	37.19
45	37.09
60	36.98
75	36.87

$Dk = .005827\text{cm}^2/\text{seg}$
 (Fig. 8)

Número 5
 Caso a (oxígeno)
 Vacío = 1.2cm
 $P_1 = 81.7\text{cm}$
 $\Delta h_1 = 23.1\text{cm}$
 $\Delta h_{1-2} = 80.5$
 min. Lectura (cm)

0	38.67
15	38.54
30	38.40
45	38.27
60	38.15
75	38.02

$Dk = .005387\text{cm}^2/\text{seg}$
 (Fig. 9)

Número 6
 Caso a (oxígeno)
 Vacío = 1.6cm
 $P_1 = 67.2\text{cm}$
 $\Delta h_1 = 8.6\text{cm}$
 $\Delta h_{1-2} = 65.6\text{cm}$
 min. Lectura (cm)

0	36.99
15	36.86

Número 7
 Caso a (oxígeno)
 Vacío = 1.3cm
 $P_1 = 71.7\text{cm}$
 $\Delta h_1 = 13.1\text{cm}$
 $\Delta h_{1-2} = 69.5\text{cm}$
 min. Lectura (cm)

0	37.93
15	37.82

cont...

30	36.72	30	37.71
45	36.63	45	37.59
60	36.52	60	37.49
75	36.36	75	37.37

$Dk = .005952\text{cm}^2/\text{seg}$
(Fig. 10)

$Dk = .005293\text{cm}^2/\text{seg}$
(Fig. 11)

Número 8
Caso b (oxígeno)

Número 9
Caso b (oxígeno)

Número 10
Caso b (oxígeno)

Vacío = 1.1cm

Vacío = .8cm

Vacío = .6cm

$P_1 = 57.4\text{cm}$

$P_1 = 53.8\text{cm}$

$P_1 = 53.8\text{cm}$

$\Delta h_{1-2} = 56.4\text{cm}$

$\Delta h_1 = 4.8\text{cm}$

$\Delta h_1 = 4.8\text{cm}$

min. Lectura (cm)

$\Delta h_{1-2} = 52.95\text{cm}$

$\Delta h_{1-2} = 53.2\text{cm}$

0 34.46

min. Lectura (cm)

min. Lectura (cm)

15 34.36

0 35.7

0 30.66

30 34.27

15 35.61

15 30.58

45 34.16

30 35.51

30 30.48

60 34.05

45 35.42

45 30.40

75 33.92

60 35.32

60 30.31

$Dk = -.006421\text{cm}^2/\text{seg}$
(Fig. 12)

75 35.23

75 30.21

$Dk = -.006359\text{cm}^2/\text{seg}$
(Fig. 13)

$Dk = -.005574\text{cm}^2/\text{seg}$
(Fig. 14)

Número 11		Número 12		Número 13	
Caso b (oxígeno)		Caso b (oxígeno)		Caso b (oxígeno)	
Vacío =	0.6cm	Vacío =	1.4cm	Vacío =	2.2cm
P ₁ =	57.4cm	P ₁ =	35.8cm	P ₁ =	45.6cm
Δ h ₁ =	1.4cm	Δ h ₁ =	22.8cm	Δ h ₁ =	1.3cm
Δ h ₁₋₂ =	56.6cm	Δ h ₁₋₂ =	34.4cm	Δ h ₁₋₂ =	43.4cm
min.	Lectura (cm)	min.	Lectura (cm)	min.	Lectura (cm)
0	32.34	0	21.15	0	24.86
15	32.24	15	21.09	15	24.78
30	32.13	30	21.02	30	24.72
45	32.05	45	20.96	45	24.65
60	31.96	60	20.90	60	24.58
75	31.86	75	20.85	75	24.50
Dk = -.005686cm ² /seg		Dk = -.005953cm ² /seg		Dk = -.005507cm ² /seg	
(Fig. 15)		(Fig. 16)		(Fig. 17)	

Número 14		Número 15		Número 16	
Caso b (oxígeno)		Caso b (hidrógeno)		Caso b (hidrógeno)	
Vacío =	1.2cm	Vacío =	1.5cm	Vacío =	.6cm
P ₁ =	21.7cm	P ₁ =	56.8cm	P ₁ =	57.6cm
Δ h ₁ =	36.9cm	Δ h ₁ =	1.8cm	Δ h ₁ =	1cm
Δ h ₁₋₂ =	20.6cm	Δ h ₁₋₂ =	55.4cm	Δ h ₁₋₂ =	56.8cm
min.	Lectura (cm)	min.	Lectura (cm)	min.	Lectura (cm)
0	13.26	0	31.64	0	29.58
15	13.22	15	31.52	15	29.47
30	13.19	30	31.45	30	29.33
45	13.15	45	31.34	45	29.19
60	13.11	60	31.26	60	29.07
75	13.08	75	31.17	75	28.96
Dk = -.005685cm ² /seg		Dk = -.02292cm ² /seg		Dk = -.03059cm ² /seg	
(Fig. 18)		(Fig. 19)		(Fig. 20)	

Número 17

Caso b (hidrógeno)

Vacío = .9cm

$P_1 = 54.0\text{cm}$

$\Delta h_1 = 4.6\text{cm}$

$\Delta h_{1-2} = 52.7\text{cm}$

min. Lectura (cm)

0 27.58

15 27.47

30 27.38

45 27.28

60 27.20

75 27.10

$Dk = -.02381\text{cm}^2/\text{seg}$

(Fig. 21)

Número 18

Caso b (hidrógeno)

Vacío = 2.2cm

$P_1 = 44.5\text{cm Hg.}$

$\Delta h_1 = 14.1\text{cm}$

$\Delta h_{1-2} = 42.3\text{cm}$

min. Lectura (cm)

0 22.28

15 22.21

30 22.13

45 22.03

60 21.97

75 21.90

$Dk = -.02443\text{cm}^2/\text{seg}$

(Fig. 22)

5 E -03

4 E -03

3 E -03

2 E -03

1 E -03

8 E -04

6 E -04

E -04

0

15

30

45

60

75

$$y = 2.2059 \times 10^{-5} + 5.4049 \times 10^{-5} X$$
$$\bar{r} = .9997$$
$$D_{K_{O_2}} = .006202 \text{ cm}^2/\text{seg}$$

$\log(P_0 - P_1 / P_0 - P)$ vs. t

FIG 5

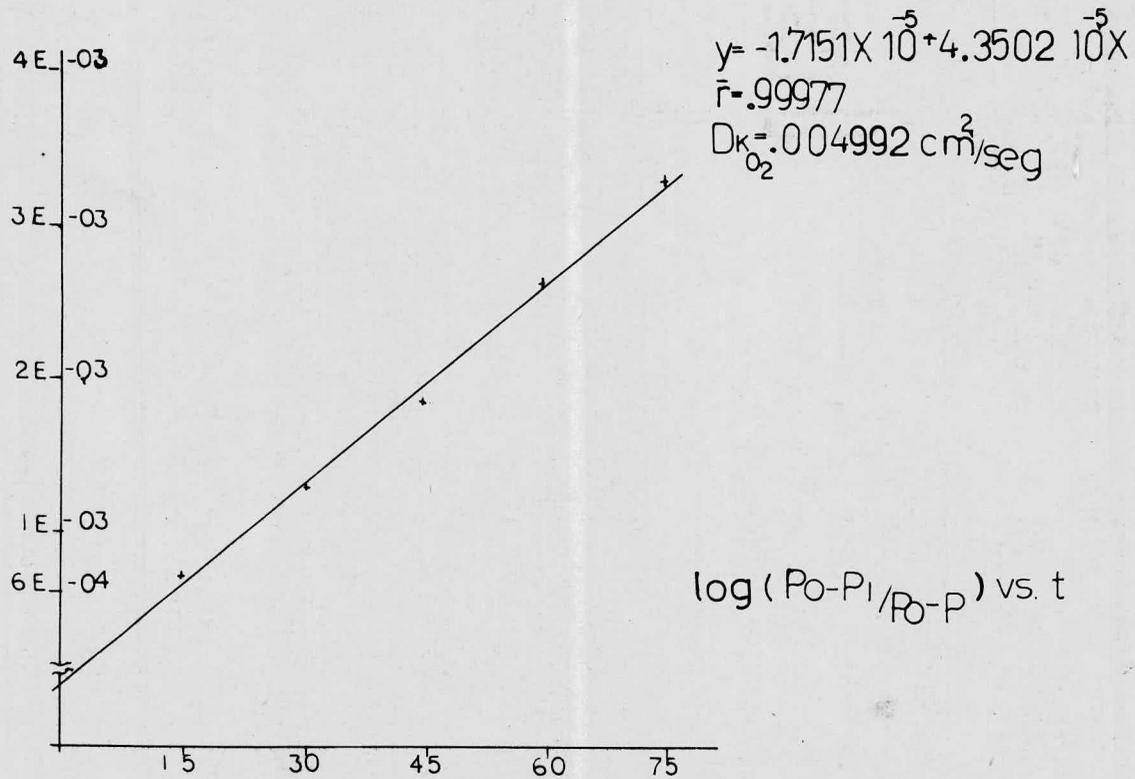
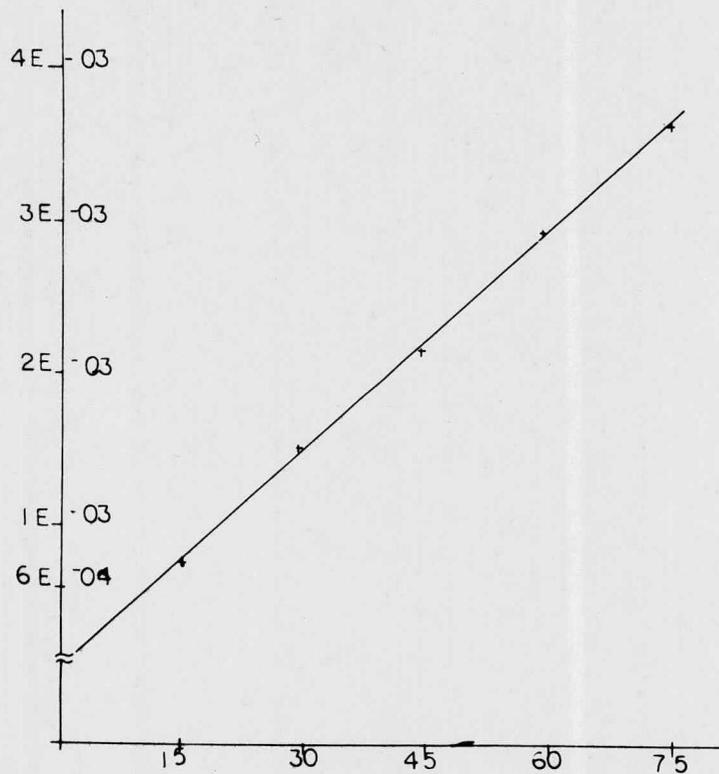


FIG 6



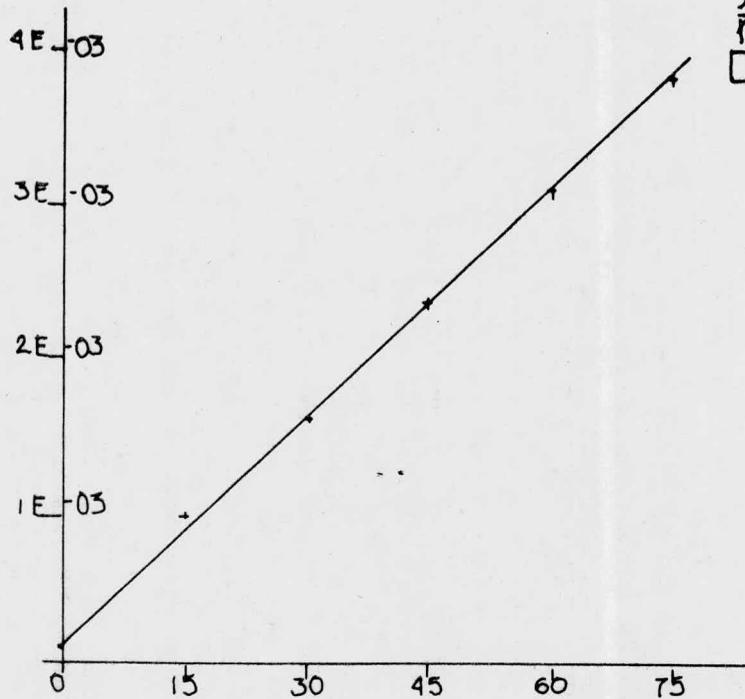
$$y = 2.090 \times 10^{-5} + 4.8456 \times 10^{-5} x$$

$$\bar{r} = .99987$$

$$D_{K_{O_2}} = .005560 \text{ cm}^2/\text{sec}$$

log(P0-P1/P0-P) vs. t

FIG 7



$$y = 1.3526 \times 10^{-4} + 5.0785 \times 10^{-5} x$$

$$r = .998$$

$$D_{k, O_2} = .005827 \text{ cm}^2/\text{seg}$$

$\log(P_0 - P_1 / P_0 - P)$ vs t

FIG 6

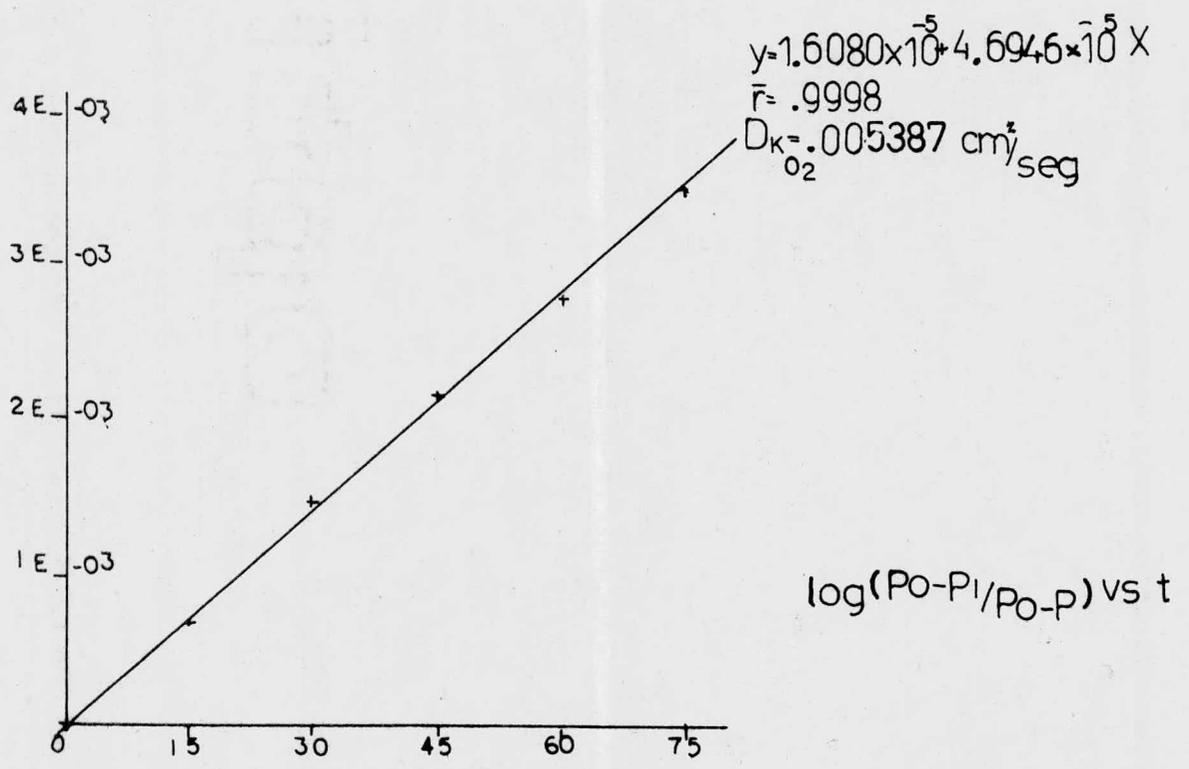


FIG 9

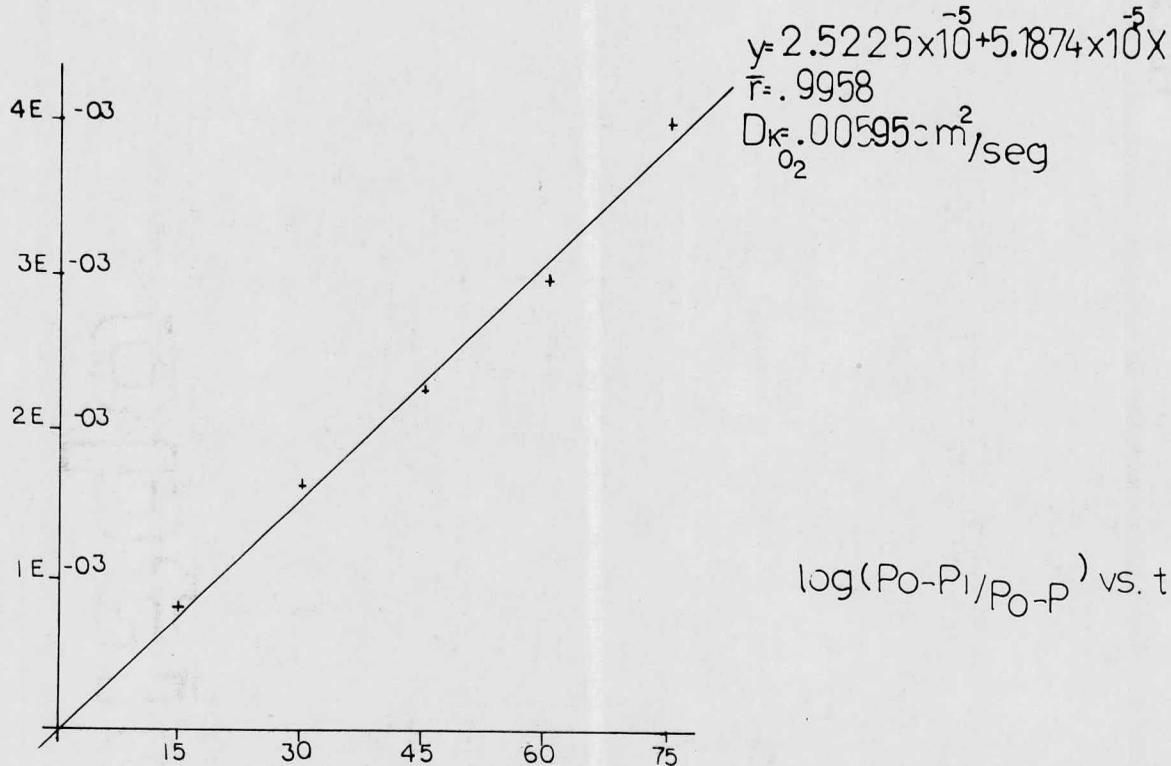


FIG 10

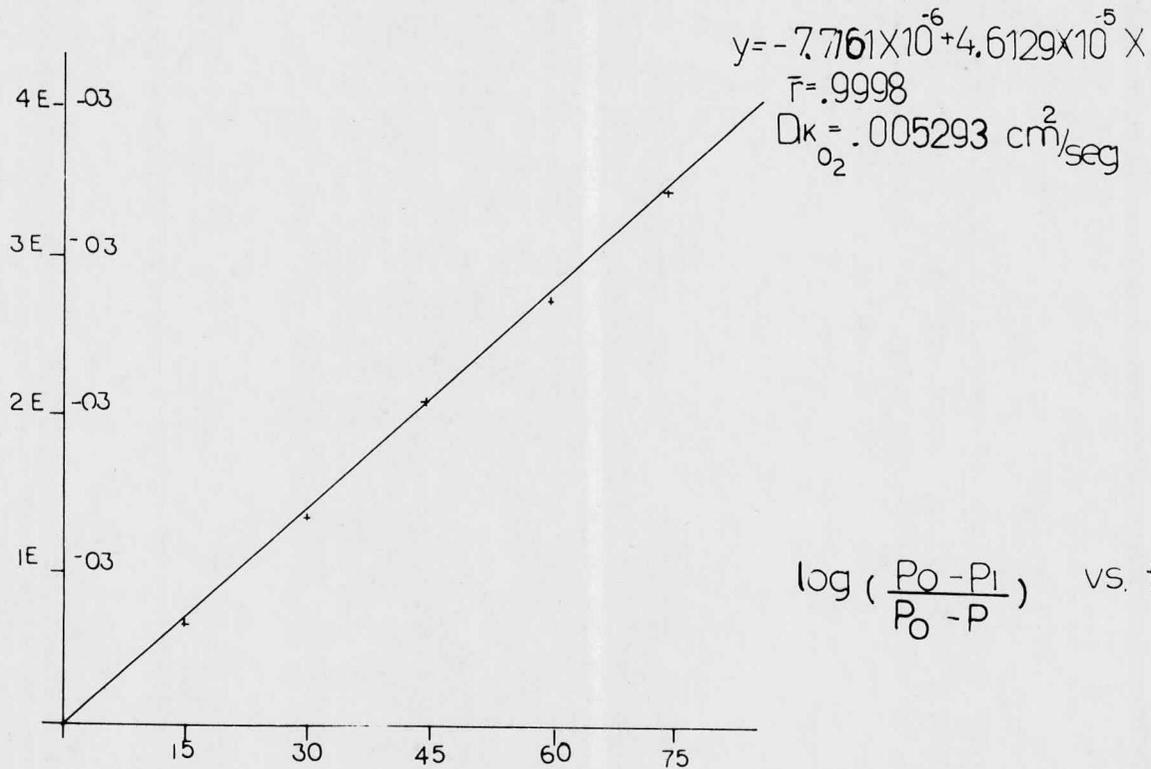


FIG 11

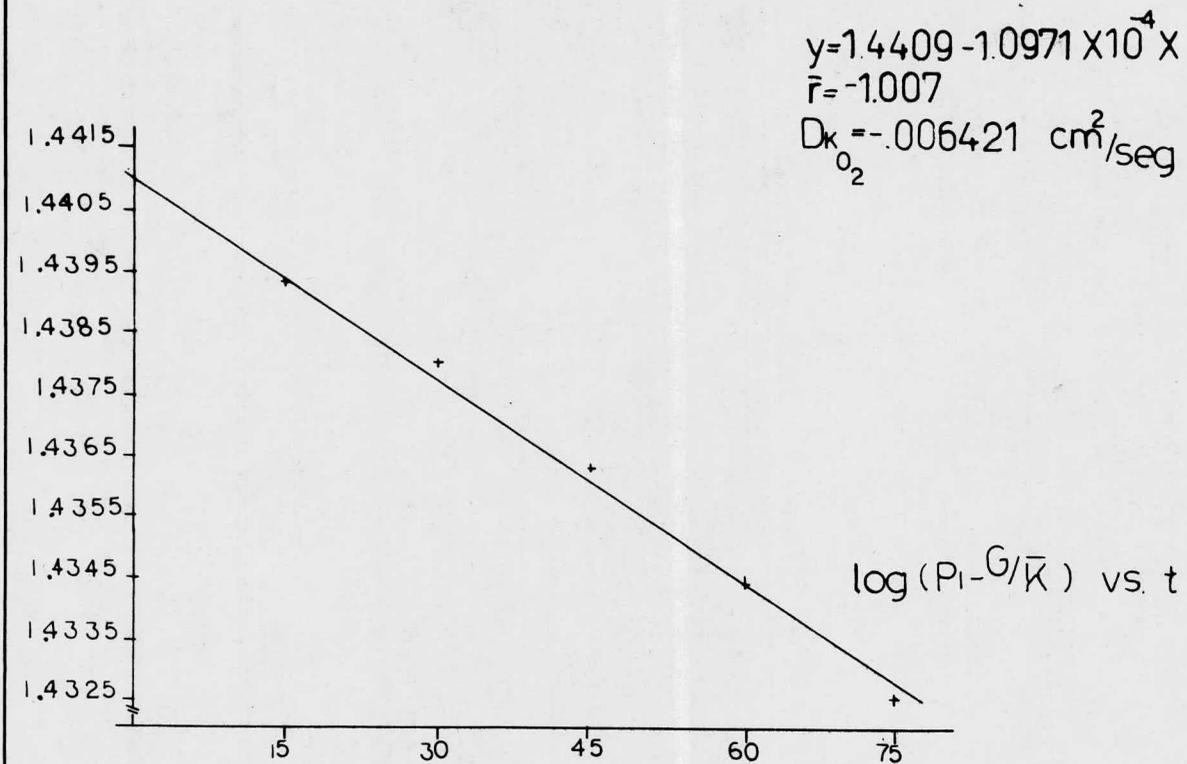


FIG 12

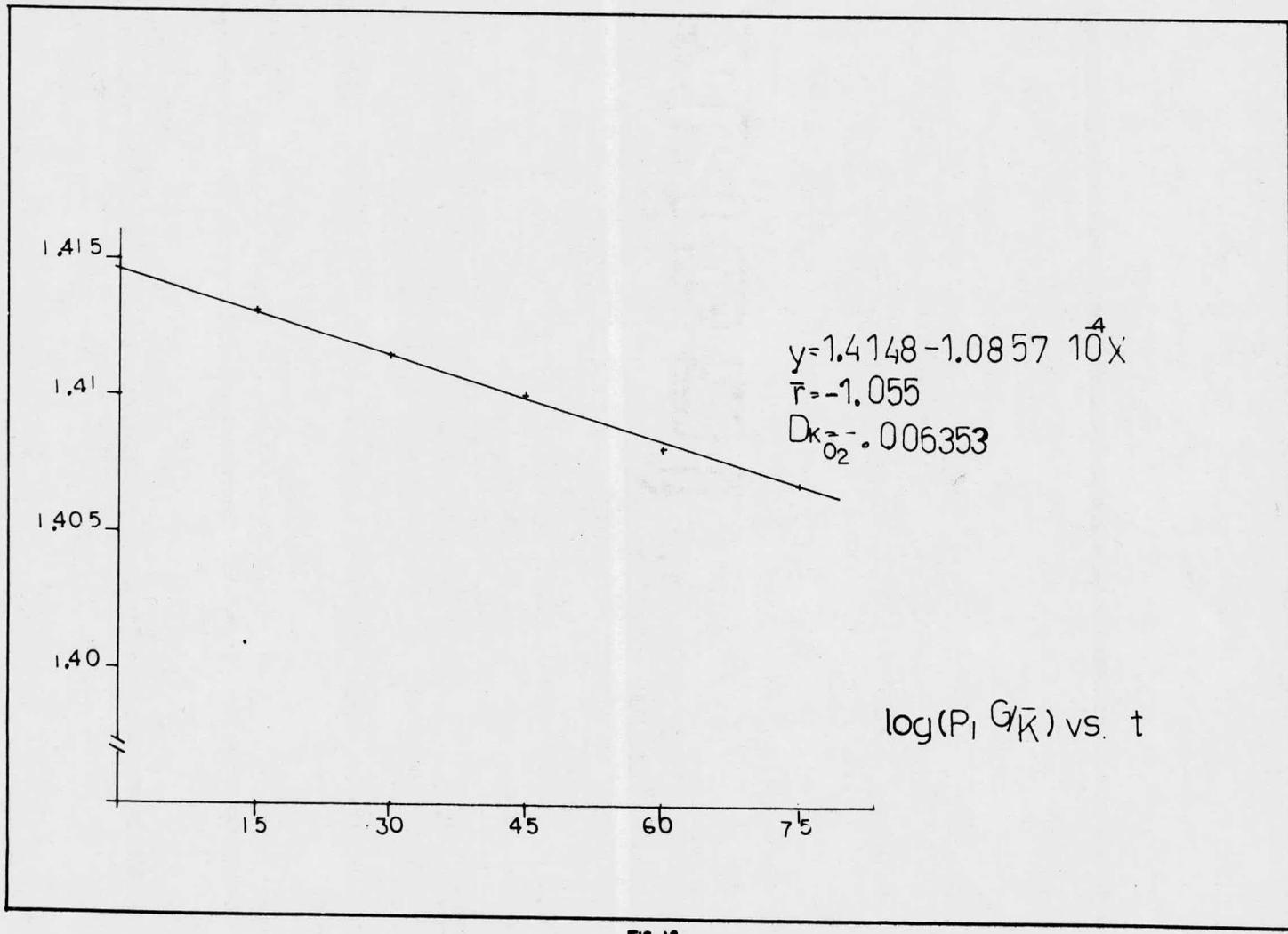
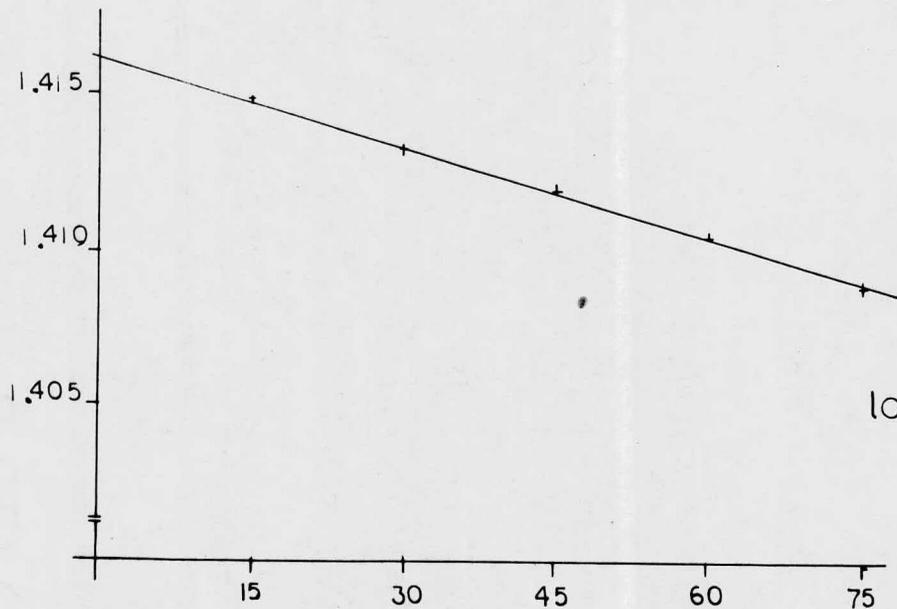


FIG 13

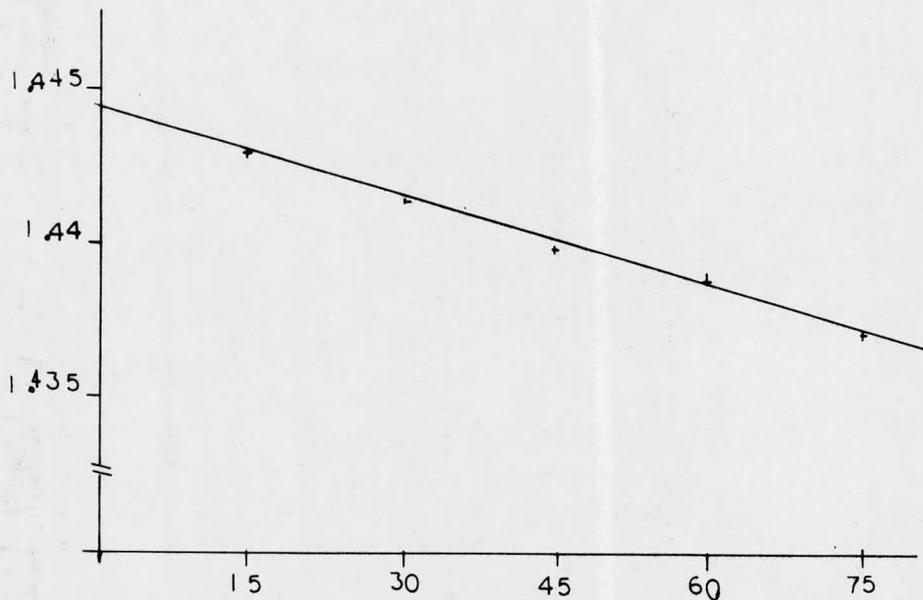
$$y = 1.4161 - 9.5238 \times 10^{-5}x$$
$$\bar{r} = -.989$$
$$D_{K_{O_2}} = .005574 \text{ cm}^2/\text{seg}$$



$\log(P_1 - G/K)$ vs. t

FIG 14

$$y = 1.4445 - 9.7143 \times 10^{-5} X$$
$$\bar{r} = -1.02$$
$$D_{K_{O_2}} = -.005686 \text{ cm}^2/\text{seg}$$



$\log(P - G/\bar{K})$ vs t

FIG 15

$$y = 1.2268 - 1.0171 \times 10^{-4} X$$

$$\bar{r} = -0.998$$

$$D_{K_{O_2}} = .005953 \text{ cm}^2/\text{seg}$$

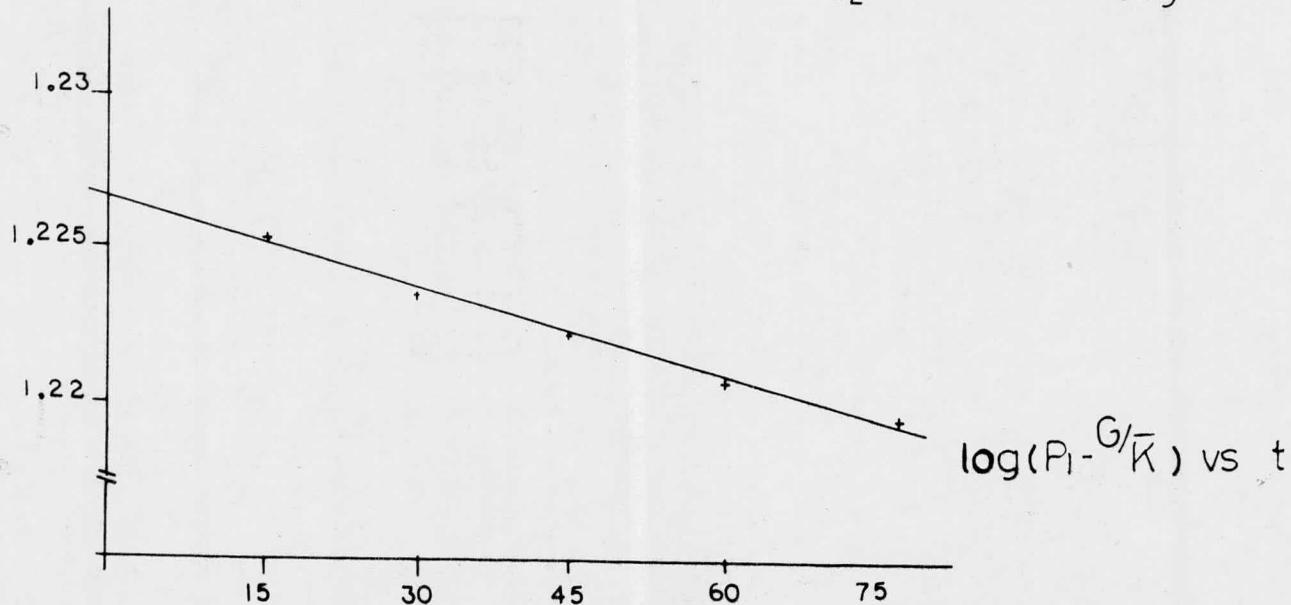


FIG 16

$$y = 1.3277 - 9.4095 \times 10^{-5} X$$

$$\bar{r} = -.9993$$

$$D_{K_{O_2}} = .005507 \text{ cm}^2 \text{ seg}$$

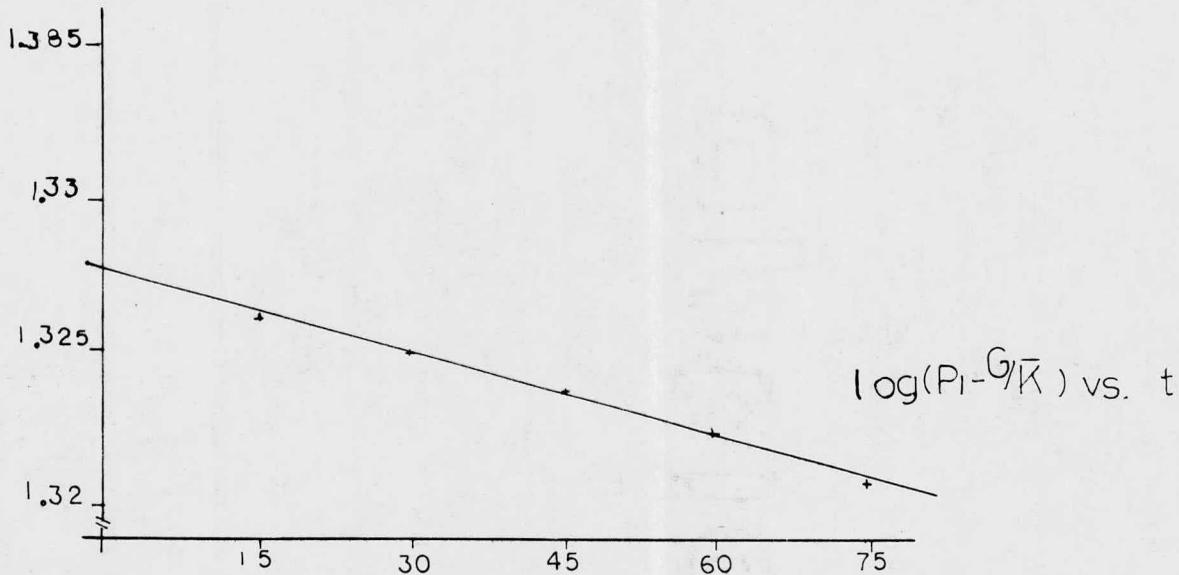
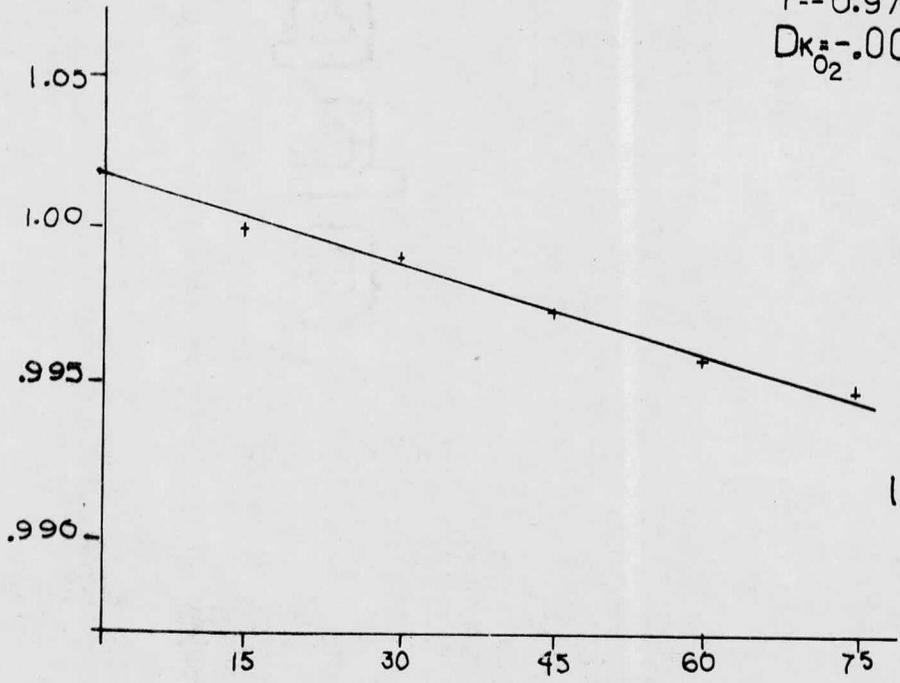


FIG 17

$$y = 1.001 - 9.7143 \times 10^{-5} X$$
$$r = -0.979$$
$$D_{K_{O_2}} = .005685 \text{ cm}^2/\text{seg}$$



$\log(P_i - G/K) \text{ vs } t$

FIG 18

$$y = 14328 - 9.790510^{-5} X$$

$$\bar{r} = -1.0007$$

$$D_{K_{H_2}} = 0.02292 \text{ cm}^2/\text{seg}$$

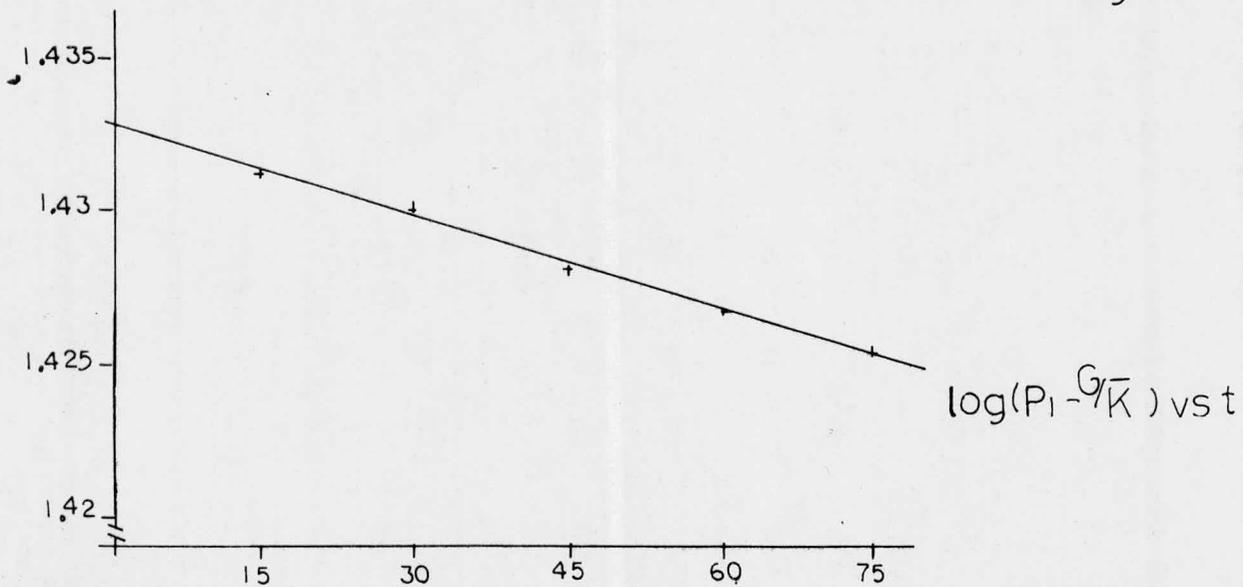


FIG 19

$$y = 1.4462 - 1.3067 \times 10^{-4} X$$

$$r = -0.9965$$

$$D_{K_{H_2}} = 0.030587 \text{ cm}^2/\text{seg}$$

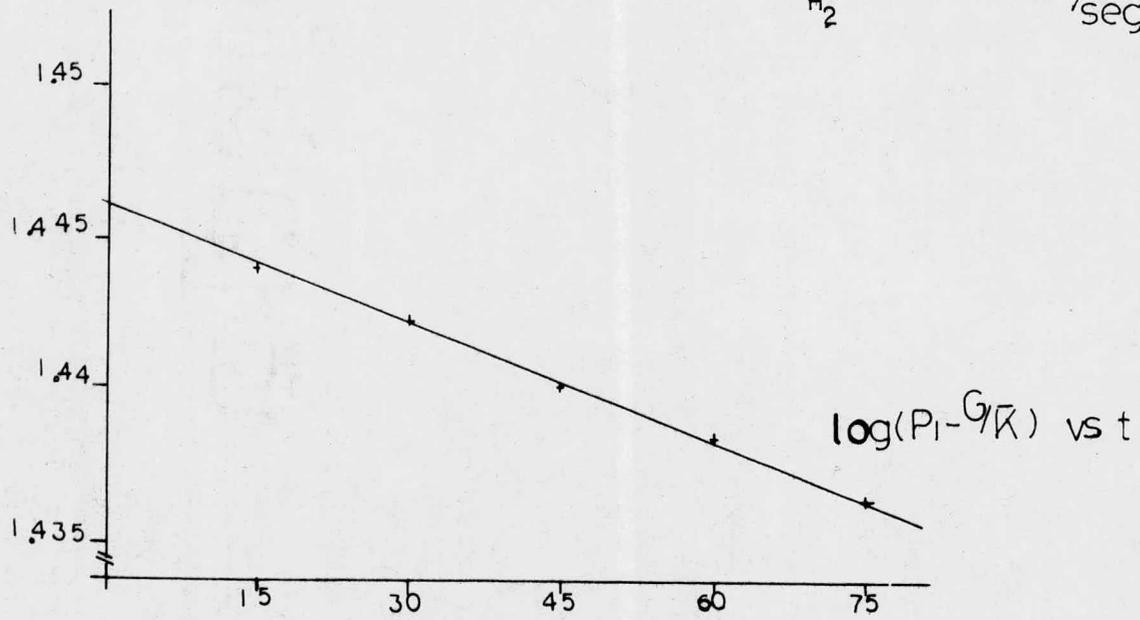


FIG 20

$$y = 1.4152 - 1.0171 \times 10^{-4} X$$
$$r = -0.9899$$
$$D_{K_{H_2}} = 0.2381 \text{ cm}^2/\text{seg}$$

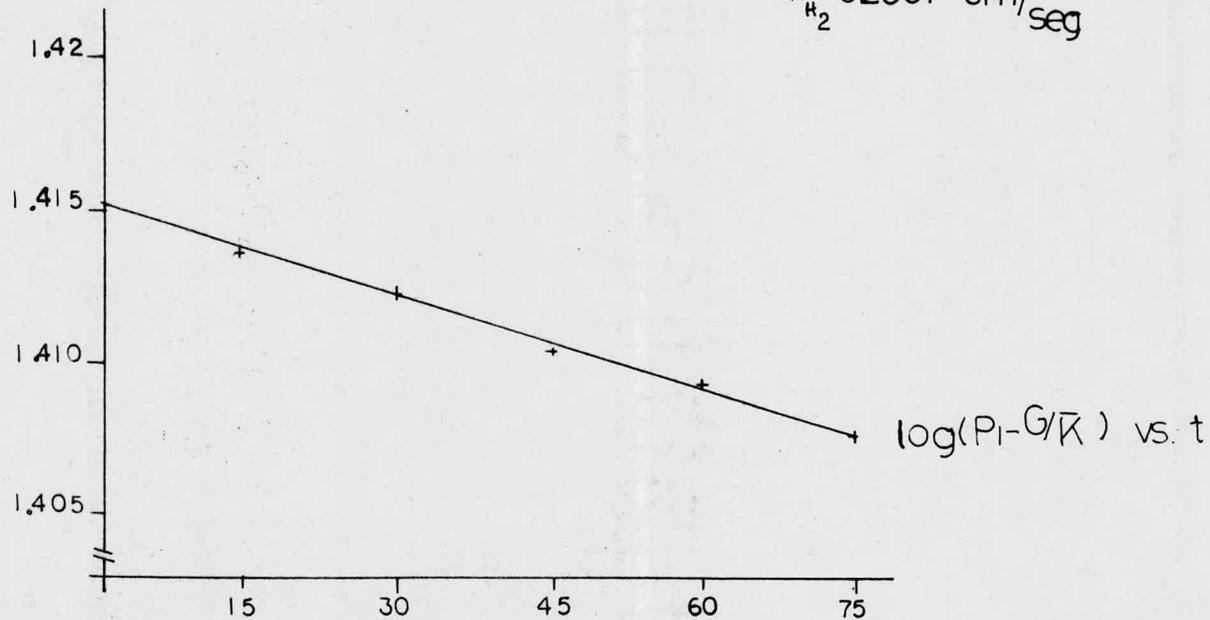


FIG 21

$$y = 1.3165 - 1.0438 \times 10^{-4} x$$
$$r = -0.991$$
$$D_{K_{H_2}} = -0.024434 \text{ cm}^2/\text{seg}$$

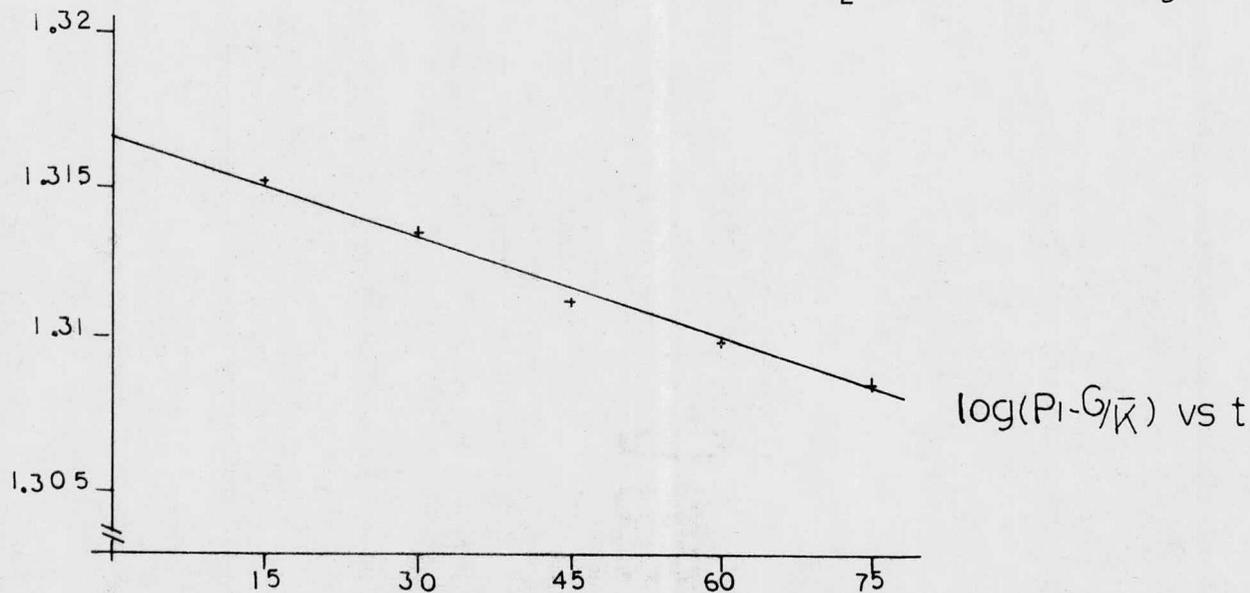
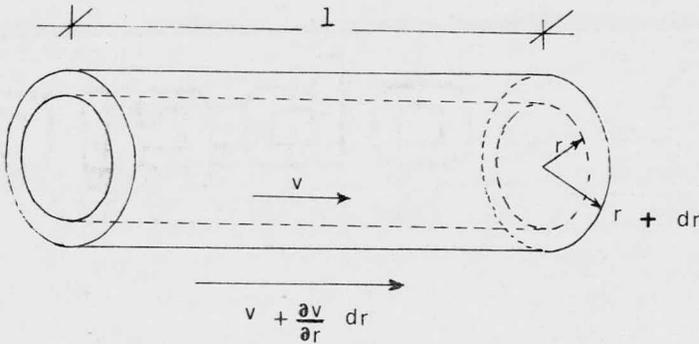


FIG 22

APENDICE C.-
(LEY DE POISSEUILLES)



Ley de Poisseuilles: La velocidad a la cual un fluido fluye a través de un tubo, depende de las dimensiones (radio y longitud) de el tubo, la viscosidad del fluido y la caída de presión en los extremos del tubo. Para encontrar las relaciones entre estas cantidades, primero se calcula el volumen que pasa por cualquier punto en un tubo circular en la unidad de tiempo.

En tubos circulares angostos el flujo es laminar, de tal forma que la película de líquido que permanece en contacto con la superficie del tubo está estacionaria; estas capas concéntricas en contacto con la superficie interna del tubo tienen mayor velocidad conforme se acercan al centro del tubo. Supóngase un tubo horizontal, con su eje sobre el eje x , entonces considérese una capa de fluido en contacto con la super-

ficie interna del tubo como se muestra en la figura, teniendo un radio interno r y un radio externo $r + dr$. Si la velocidad de este fluido, en contacto con la superficie es v cm/seg, entonces en 1 segundo este fluido se mueve con una velocidad v cm/seg y lleva a todo el fluido a un punto dado. El volumen que pasa por cualquier punto en la unidad de tiempo es $2\pi r v dr$.

El volumen total que pasa por cualquier punto en la unidad de tiempo es V y es la suma de las contribuciones de cada una de las capas de fluido concéntricas en el tubo, por lo tanto:

$$V = \int_0^a 2\pi r v dr \quad (122)$$

donde a es el radio del tubo. Se puede considerar a V como una función de r para poder calcular el volumen V que pasó por el tubo en una unidad de tiempo.

La relación entre v y r se encuentra por un balance de fuerzas debido a la diferencia de presiones y a la viscosidad.

Si la presión sobre el extremo izquierdo del tubo es P_1 y sobre el extremo derecho es P_2 , la fuerza que actúa sobre el lado izquierdo de la película de fluido concéntrica al tubo de flujo es $P_1 2\pi r dr$, y sobre el lado derecho es $P_2 2\pi r dr$.

La fuerza neta en la dirección +X, $f(x)$, debido a la diferencia de presiones es:

$$f(x) = (P_1 - P_2) 2\pi r dr \quad (123)$$

Cada centímetro cuadrado de la superficie interna de la película concéntrica al tubo está sujeta a una fuerza de viscosidad en la dirección x igual a $-\eta(\frac{\partial v}{\partial r})$. Si el área de la superficie interna es $S=2\pi r l$, entonces la fuerza que actúa sobre esta superficie interna es $-\eta S(\frac{\partial v}{\partial r})$, esta superficie interna está siendo arrastrada a lo largo de la longitud del tubo por el movimiento más rápido de las capas concéntricas interiores.

La superficie externa de la película de fluido es retardada por el movimiento más lento del fluido en la superficie externa, la fuerza en la dirección x sobre la superficie externa es

$$\eta S(\frac{\partial v}{\partial r}) + d(\eta S \frac{\partial v}{\partial r}) \quad (124)$$

La fuerza neta de viscosidad es la suma de las fuerzas que actúan sobre las superficies interna y externa, $f'(x)$

$$f'(x) = d(\eta S \frac{\partial v}{\partial r}) \quad (125)$$

Por un balance, la suma de fuerzas debidas a la diferencia de presiones y a la fuerza por viscosidad debe ser cero
 $f(x) + f'(x) = 0$.

Usando las ecuaciones (123) y (125) y reorganizando éstas, se obtiene:

$$d \left(\eta S \frac{\partial v}{\partial r} \right) = -2\pi r (P_1 - P_2) dr \quad (126)$$

Integrando, tenemos

$$\eta S \frac{\partial v}{\partial r} = -\pi (P_1 - P_2) r^2 + A \quad (127)$$

Donde A es la constante de integración. Usando el valor de $S = 2\pi r l$

$$\frac{\partial v}{\partial r} = -\frac{(P_1 - P_2)r}{2\eta l} + \frac{A}{2\pi r \eta l} \quad (128)$$

Integrando nuevamente, tenemos

$$v = -\frac{(P_1 - P_2)r^2}{4\eta l} + \frac{A}{2\pi \eta l} \ln r + B \quad (129)$$

Donde B es otra constante de integración. Ahora como la velocidad debe ser finita en $r = 0$ y ya que el termino $\ln r$ cuando $r = 0$ no está definido en la ecuación (129), por lo tanto decimos que $A = 0$, entonces:

$$v = -\frac{(P_1 - P_2)r^2}{4\eta l} + B \quad (130)$$

En el radio del tubo, $r = a$, la velocidad del fluido, es cero, por lo tanto, tenemos:

$$0 = -\frac{(P_1 - P_2)a^2}{4\eta l} + B \quad (131)$$

Usando este valor de B, se encuentra la velocidad

$$v = \frac{(P_1 - P_2)}{4\eta l} (a^2 - r^2) \quad (132)$$

Esta ecuación expresa la velocidad como una función de r , lo cual se requiere para evaluar el volumen que pasa por el tubo en la unidad de tiempo, usando este valor de v en la ecuación (122) para el volumen obtenemos

$$V = \frac{\pi(P_1 - P_2)}{2\eta l} \int_0^a (a^2 - r^2) r dr = \frac{\pi a^4 (P_1 - P_2)}{8\eta l} \quad (133)$$

la cual es la fórmula de Poisseuilles. Esta ecuación ha sido verificada para flujo de fluidos a través de tubos para los cuales $a \ll 1$.

Pero si se tienen bajas presiones o la diferencia $P_1 - P_2$ es muy grande, esta ley no es válida, ya que para estos casos, la velocidad del fluido en contacto con la pared es diferente de cero cuando $r = a$, es decir, hay desplazamiento del gas en las paredes del tubo con una velocidad v_0 .

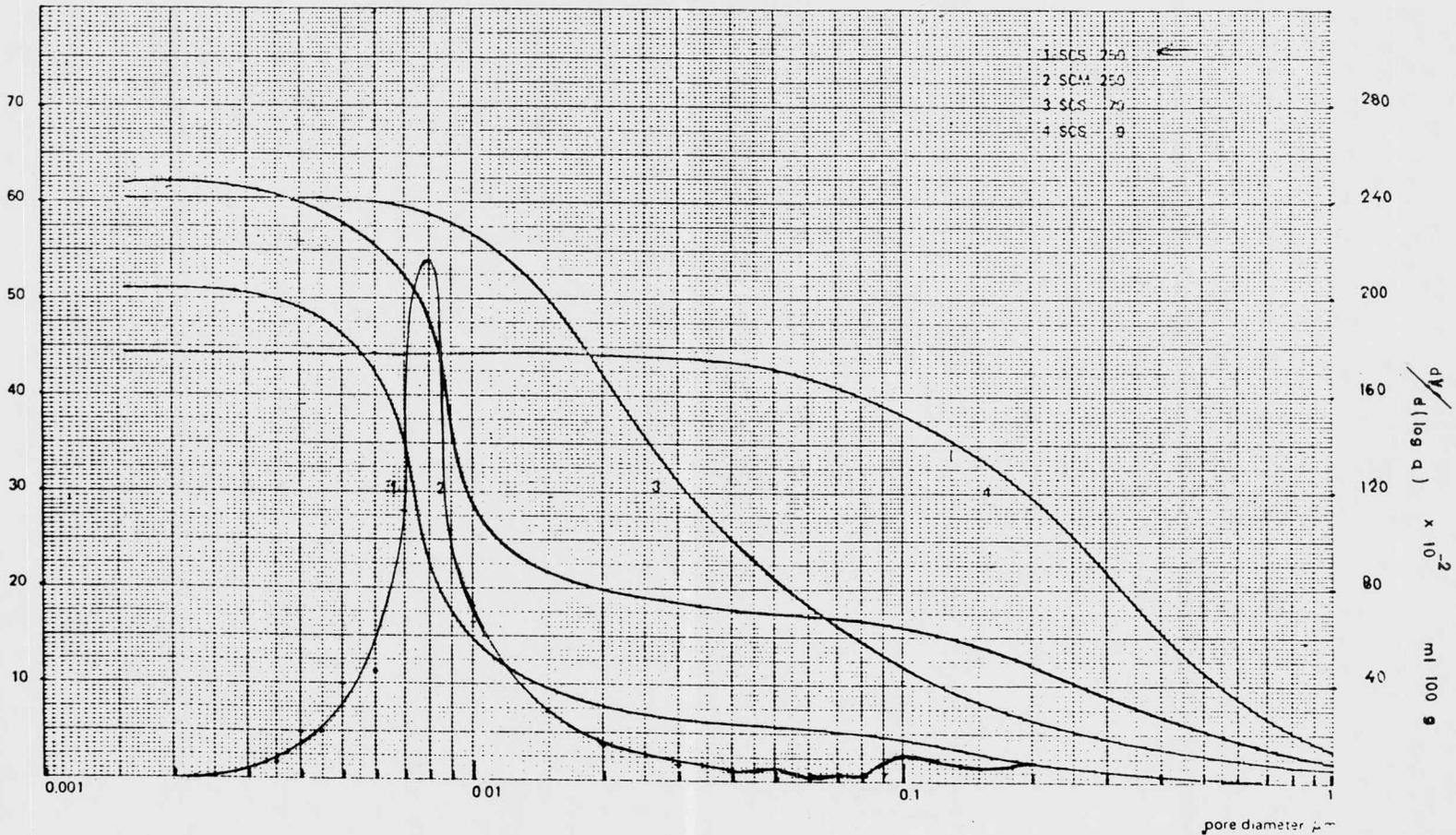
TYPICAL PROPERTIES

	Presentation	Surface area m ² /g	Total pore volume ml/100 g	Average pore diameter Å	Attrition resistance %	Average Crushing Strength Kg/Ball	Bulk density g/ml	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
SAS 350	Balls 2 - 5 mm 5 - 8 mm	350	45	50	99	15	0.77	0.7	0.025	0.02
		300	45	60	98	20	0.77			
SCS 350	Balls 2 - 4 mm 4 - 6 mm	325	53	65	98	7	0.75	0.08	0.025	0.02
						12				
SCS 250	Balls 2 - 4 mm 4 - 6 mm	275	53	75	98	7	0.75	0.08	0.025	0.02
						12				
SCS 100	Balls 2 - 4 mm	100	50	200	98	8	0.80	0.08	0.025	0.02
SCS 79	Balls 2 - 4 mm	80	60	300	99	7	0.70	0.08	0.025	0.02
SCS 9	Balls 3 - 6 mm	8	45	3,000	98	7	0.80	0.08	0.025	0.02
SCM 250	Balls 2 - 4 mm 4 - 6 mm	275	63	90	95	6	0.67	0.08	0.025	0.02
GFS 300	Extrudates 1.2 or 2 mm	270	55	80	96	2	0.70	0.02	0.01	0.02
SAP	Powder 10-120 μm	350	23	25	-	-	0.90	0.7	0.025	0.02
SCP	Powder 10-120 μm	400	30	30	-	-	0.80	0.08	0.025	0.02

APENDICE D.-
 (ESPECIFICACIONES DEL FABRICANTE)

Total pore volume ml 100 g

TYPICAL PORE SIZE DISTRIBUTIONS



CURVA DE DISTRIBUCION

Penetración $\text{cm}^3/100\text{g}$ Volumen $\text{cm}^3/100\text{g}$	Diámetro Å	$dV/d(\log d) \text{ cm}^3/100\text{g}$
0.51	15	0
0.51	20	0
0.505	30	0.0284
0.50	35	0.0747
0.49	40	0.1955
0.48	45	0.19549
0.462	50	0.3934
0.425	60	0.4673
0.35	70	1.1203
0.225	80	2.156
0.175	90	0.9775
0.145	100	0.6556
0.095	150	0.2839
0.077	200	0.1441
0.065	300	0.068
0.060	400	0.040
0.055	500	0.0516
0.053	600	0.0253
0.050	800	0.024
0.045	900	0.0977
0.040	1000	0.1093
0.030	1500	0.0568
0.020	2000	0.080
0.012	3000	0.0454
0.005	5000	0.0316
0.0	7000	

APENDICE E.-

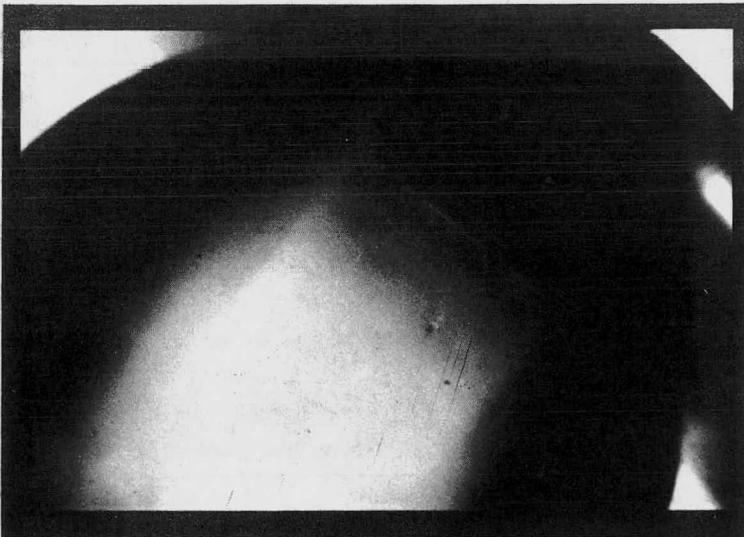
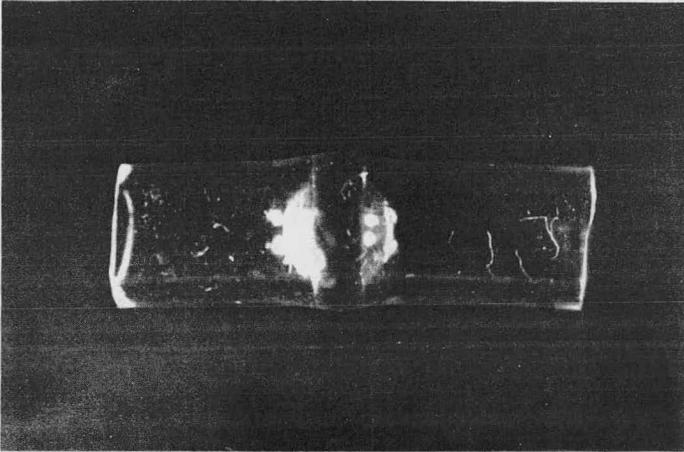
(Determinación del Factor de Corrección por Forma)

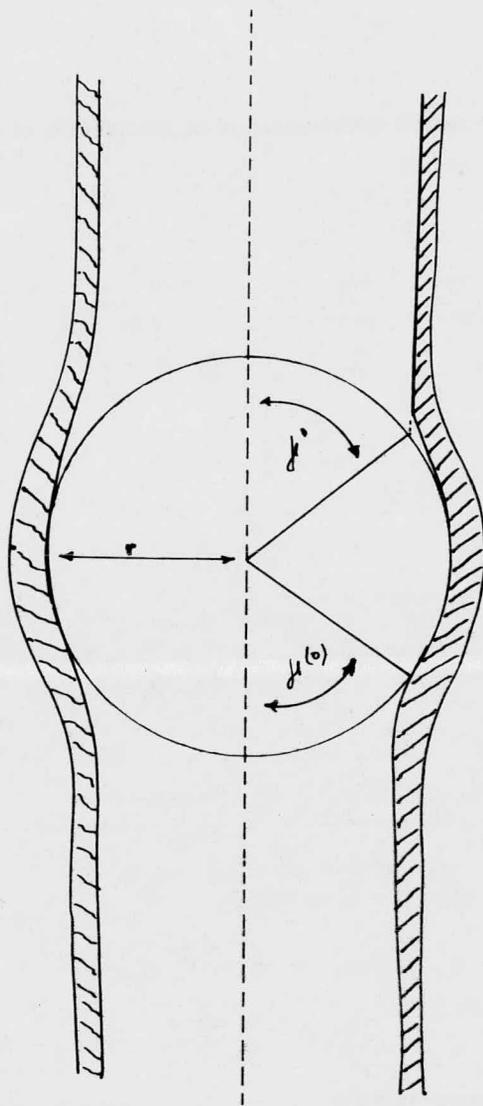
En 1957 P.B. Weisz presentó un método para la determinación de coeficientes de difusión en medios porosos, en el cual propuso el uso de un factor de corrección por forma, para cuando se tiene una área transversal expuesta variable. Encontró este factor experimentalmente al comparar coeficientes de difusión medidos en pastillas de forma cilíndrica y esférica del mismo material, presentando un valor de 0.78 para sus condiciones experimentales (pastillas montadas en tubos tygon 0.125 pulgadas de diámetro interno y 0.25 pulgadas de diámetro externo).

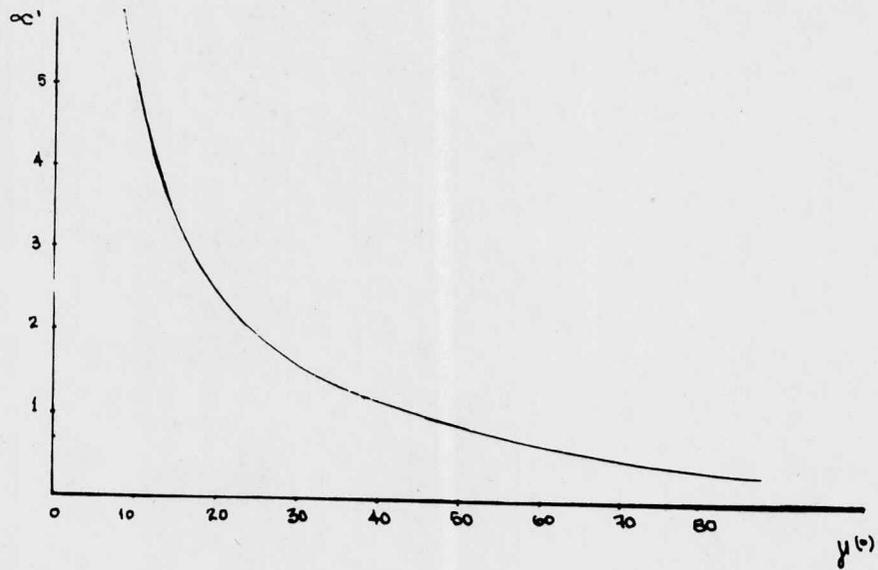
Tomando como base esta técnica experimental, Meyer Hegedus y Aris han propuesto una solución matemática para este factor de corrección por forma, la cual está basada en la solución de una ecuación integral de Fredholm y sus conclusiones son de aplicación universal. Haciendo uso de estas conclusiones fue determinado el factor de corrección por forma, utilizado en la técnica presentada en este trabajo $\alpha' = 0.70$.

Se dispuso de una fotografía de una pastilla montada en tubo tygon como fue usado en cada corrida de prueba. Esta fotografía fue tomada con ayuda de un microscopio, obteniendo un au

mento de 10x. De esta fotografía se pudieron obtener los ángulos $\gamma' = 51.5^\circ$ y $\gamma'' = 62^\circ$. Con estos ángulos y con la correlación obtenida por Meyer, Hegedus y Aris, se determinó un factor de corrección de forma $\alpha' = 0.70$.







ESTE TRABAJO SE IMPRIMIO EN LOS TALLERES
GRAFICOS DE GUADARRAMA IMPRESORES, S. A.
AV. CUAUHEMOC 1201, COL. VERTIZ NARVARTE
MEXICO 13, D. F. TEL. 650 22 77 CON TRES LINEAS





TESIS 1979