

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"OBTENCION EXPERIMENTAL DE COEFICIENTES  
DE DIFUSION EN MEZCLAS TERNARIAS GASEOSAS"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :

VALENTIN JAIME MACIN PANIAGUA

México, D.F

1978



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

AÑO M. C. 263  
FECHA 270  
PROC. \_\_\_\_\_  
i \_\_\_\_\_

268



**JURADO ASIGNADO:**

|                      |   |
|----------------------|---|
| <b>PRESIDENTE</b>    | <b>M. EN C. ANTONIO VALIENTE BARDERAS</b> |
| <b>VOCAL</b>         | <b>ING. Q. GRACIELA MARTINEZ ORTIZ</b>    |
| <b>SECRETARIO</b>    | <b>ING. Q. JESUS TORRES MERINO</b>        |
| <b>1er. SUPLENTE</b> | <b>ING. Q. LUCILA MENDEZ CHAVEZ</b>       |
| <b>2o. SUPLENTE</b>  | <b>ING. Q. JOSE M. LOPEZ ACEVEDO</b>      |

**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:**

**LABORATORIO DE INGENIERIA QUIMICA**

**SUSTENTANTE:**

**VALENTIN JAIME MACIN PANIAGUA**

**ASESOR:**

**M. EN C. ANTONIO VALIENTE BARDERAS**

**SUPERVISOR TECNICO:**

**ING. Q. JESUS A. TAPIA PEREZ**



" A MIS PADRES "

" A MIS HERMANOS "

## CONTENIDO

|   |  |    |
|---|--|----|
| <b>PREFACIO</b>   |  | I  |
| <b>1.- GENERALIDADES:</b>   |  |    |
| <b>A) DEFINICIONES:</b>   |  |    |
| Difusión.   |  | 3  |
| Coeficiente de Difusión.  |  | 4  |
| Concentración.  |  | 5  |
| Velocidad.  |  | 6  |
| Flujo.  |  | 7  |
| <b>B) ECUACIONES DE FLUJO PARA SISTEMAS BINARIOS:</b>   |  |    |
| Ley de Difusión de Fick.  |  | 8  |
| Ecuación de Stefan-Maxwell.   |  | 10 |
| <b>C) ECUACIONES DE FLUJO PARA SISTEMAS GASEOSOS MULTICOMPONENTES:</b>  |  |    |
| Ecuación de Stefan-Maxwell.   |  | 13 |
| Ecuación de Curtiss-Hirschfelder.   |  | 14 |
| <b>D) COEFICIENTES DE DIFUSION PARA SISTEMAS GASEOSOS MULTICOMPONENTES:</b>   |  |    |
| Coeficiente de Difusión multicomponente $D_{ij}$ de la ecuación de Curtiss-Hirschfelder.  |  | 18 |
| Coeficiente de Difusión efectivo $D_{i-m}$ de la ecuación de Stefan-Maxwell.  |  | 24 |
| <b>E) COEFICIENTES DE DIFUSION PROMEDIO PARA SISTEMAS MULTICOMPONENTES:</b>   |  |    |
| De Hougén-Watson, $\bar{D}_{i-m}$ .   |  | 28 |
| De Wilke, $D_i^*$ .   |  | 29 |
| De Stephen A. Shain, $(D_{i-m})_{\bar{m}}$ .  |  | 30 |
| <b>F) ECUACIONES PARA LA DIFUSION DE UN GAS "A" A TRAVES DE UNA PELICULA DE GASES ESTANCADOS "B" Y "C" DE COMPOSICION CONOCIDA:</b> |  |    |
| Estado estable  |  | 36 |
| Perfiles de concentración   |  | 38 |
| Estado pseudo-estable   |  | 43 |

G) ECUACIONES DE FLUJO  $N_A$  PARA UN SISTEMA GASEOSO DE TRES COMPONENTES: DIFUSION DE "A" EN "B" Y "C" ESTANCADOS. A PARTIR DE LAS ECUACIONES DE FLUJO PARA SISTEMAS MULTI COMPONENTES:

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| Ecuación de Curtiss-Hirschfelder. | 45 |
| Ecuación de Stefan-Maxwell.       | 47 |
| Ecuación de Hougen-Watson.        | 48 |
| Ecuación de Wilke.                | 48 |
| Ecuación de Stephen A. Shain.     | 49 |

II.- PARTE EXPERIMENTAL:

|                            |    |
|----------------------------|----|
| A) DESCRIPCION DEL EQUIPO. | 50 |
| B) TECNICA DE OPERACION.   | 55 |

III.- CALCULOS EXPERIMENTALES:

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| Ecuación utilizada.               | 57 |
| Sistema Benceno - $N_2$ - $CO_2$  |    |
| Ejemplo de cálculo: corrida 47    | 59 |
| Tabla de coeficientes de Difusión | 61 |
| Sistema Acetona - $N_2$ - $CO_2$  |    |
| Ejemplo de cálculo: corrida 51    | 62 |
| Tabla de coeficientes de Difusión | 64 |
| Sistema Etanol - $N_2$ - $CO_2$   |    |
| Ejemplo de cálculo: corrida 29    | 65 |
| Tabla de coeficientes de Difusión | 67 |

IV.- COMPARACION DE COEFICIENTES DE DIFUSION TEORICOS CON LOS COEFICIENTES DE DIFUSION EXPERIMENTALES. CALCULOS. GRAFICAS.

ECUACIONES UTILIZADAS PARA LOS COEFICIENTES DE DIFUSION:

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| Correlación.                     | 68 |
| Wilke.                           | 69 |
| Hougen-Watson.                   | 69 |
| Stephen A. Shain.                | 70 |
| Sistema Benceno - $N_2$ - $CO_2$ | 72 |

|  |         |
|--|---------|
| <i>Sistema Acetona - N<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub></i>  | 76      |
| <i>Sistema Etanol - N<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub></i>   | 80      |
| <i>Ecuación de correlación utilizando un coeficiente de corrección para los coeficientes de difusión binarios en la ecuación de Wilke.</i>                                   | 84      |
| <i>Proposición de una ecuación para el cálculo de el factor de desviación <math>\epsilon'</math>.</i>  | 85      |
| <i>Cálculo de los coeficientes de difusión multicomponente <math>D_{ij}</math> y del flujo de Difusión <math>N_A</math> a partir de la ecuación de Curtiss-Hirschfelder.</i> | 89      |
| <br><b>V.- COMENTARIOS Y CONCLUSIONES.</b>   | <br>102 |
| <br><b>BIBLIOGRAFIA.</b>   | <br>107 |

## PREFACIO

En la mayor parte de las ramas de la Ingeniería Química ocurren problemas de difusión y transferencia de masa, como; en la cinética aplicada, donde la velocidad de una reacción química es frecuentemente controlada por la difusión de uno de los reactivos a través de una película o dentro del catalizador; en mezclado y agitado, donde la uniformidad del producto puede depender de la transferencia de masa molecular o turbulenta; en electroquímica aplicada, donde la difusión puede ser el factor limitante en los procesos de corrosión; y sobre todo en los procesos de separación, como: absorción, adsorción, destilación, extracción, y cambio iónico donde en todos estos procesos la difusión y la transferencia de masa en la interfase tienen un papel muy importante.

Es por esto que es importante tener un mejor conocimiento y entendimiento de los principios de la difusión y la transferencia de masa, y por lo tanto, del conocimiento de los coeficientes de difusión que pueden ser aplicados para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa, así como de los flujos de difusión.

En la industria algunos métodos planteados para estos procesos se basan en conocimientos empíricos, o experiencias de operación o en datos experimentales del proceso. Otros métodos se apoyan en las teorías existentes de transferencia de masa que están basadas sobre algunas extensiones a la teoría de difusión molecular utilizando los coeficientes de difusión molecular.

La dificultad presentada para la medida experimental de los coeficientes de difusión para una gran cantidad de sistemas químicos, los cuales son necesarios en los cálculos de Ingeniería Química; y la escasez de datos publicados en la literatura, en su mayoría - de sistemas binarios, han hecho que se tenga que recurrir a relaciones teóricas y empíricas, siendo estas relaciones únicamente - para sistemas binarios, obteniendo en general buenos resultados.

Por otra parte los procesos en la industria están en su mayoría involucrados con sistemas multicomponentes, lo que hace que se obtengan ecuaciones de difusión más complejas para cada uno de los  $n$ -componentes del sistema, y por lo tanto más difíciles de manejar.

Esto ha hecho que algunos investigadores propongan el uso de una ecuación más simple involucrando únicamente el coeficiente de difusión para el componente  $i$  con respecto a la mezcla ( $D_{i-m}$ ), a partir de coeficientes de difusión binarios del componente  $i$  con respecto a los  $n - 1$  componentes restantes ( $D_{i1}, D_{i2}, \dots, D_{i(i-1)}, D_{i(i+1)}, \dots, D_{in}$ ) de la mezcla, obtenidos estos últimos ya sea a partir de los coeficientes de difusión binarios calculados, haciendo uso de las diferentes relaciones teóricas o empíricas, o de aquellos obtenidos experimentalmente, encontrándose algunos publicados en varios artículos. Por otra parte los coeficientes de difusión para multicomponentes desarrollados a partir de los coeficientes de difusión binarios se ha visto que son dependientes de las concentraciones de los  $n - 1$  componentes de la mezcla, es decir  $D_{i-m} = f(x_1, x_2, \dots, x_{n-1})$  y por lo tanto de la posición dentro del sistema de tal forma que al ser sustituidos en las ecuaciones del flujo difusional no se puede integrar de una forma simple cada una de las derivadas de la concentración dadas con respecto a los ejes ( $x, y, z$ ), ya que son ecuaciones diferenciales complejas y por lo tanto no se puede obtener una ecuación integrable verdadera. Esto ha hecho que se tenga que recurrir a usar coeficientes de difusión constantes planteados de diferentes formas, para poder resolver la integral de la ecuación de flujo, y junto con esto han surgido varios métodos o artificios de integración para dichas ecuaciones de flujo, pero desde un punto de vista teórico sin comprobación experimental.

La finalidad de este trabajo de tesis es el de evaluar en sistemas multicomponentes, los coeficientes de difusión propuestos en estos métodos, y compararlos con los coeficientes de difusión multicomponentes obtenidos experimentalmente, para sistemas compuestos de una mezcla de gases de tres o más componentes en una celda de difusión de Arnold, donde uno de los componentes es un líquido que se evapora y se difunde a través de una capa estancada de los componentes restantes a una presión y temperatura constante, y así comprobar hasta que punto son aceptables los métodos simplificados propuestos.

## GENERALIDADES

### A) DEFINICION

#### DIFUSION

En todo sistema conteniendo dos o más especies químicas en una fase sencilla (gas, líquido o sólido) no en equilibrio y a temperatura constante, en donde el potencial químico en todas las sustancias está relacionado con su concentración, ocurrirá un cambio espontáneo debido a la migración de las moléculas de un lugar de alta concentración a un lugar de baja concentración dando finalmente una uniformidad en la concentración en todos los sitios dentro del sistema, alcanzándose así el equilibrio.

Este transporte de masa debido al movimiento molecular espontáneo de las sustancias, ocasionado por la diferencia o gradiente de concentración en los distintos puntos de la mezcla, es llamado "Difusión" o algunas veces "Difusión Ordinaria", diferenciándolo de lo ocurrido debido a un gradiente de presiones hidrostáticas, llamado "Difusión Presión"; o al debido a un gradiente de temperatura, "Difusión Térmica"; o también del debido a un gradiente resultante de la acción de diferentes fuerzas externas actuando sobre las distintas especies presentes, la que es llamada "Difusión Forzada".

Como la difusión, ocurre solamente en mezclas, para su evaluación es necesario conocer el efecto de cada componente donde la velocidad de difusión de un determinado componente va a ser directamente proporcional al gradiente de concentración que ocasiona dicho transporte de masa, en un sentido que va de una región de alta concentración a una de más baja concentración y de ahí que el flujo neto de cada especie molecular ocurre en la dirección de un gradiente de concentración negativa, estableciéndose la siguiente relación.

$$\left( \begin{array}{l} \text{flujo de} \\ \text{difusión} \end{array} \right) \propto - \left( \begin{array}{l} \text{gradiente de} \\ \text{concentración} \end{array} \right) \quad (I)$$

y por lo tanto introduciendo una constante de proporcionalidad se obtendrá la siguiente ecuación

$$\left( \begin{array}{l} \text{flujo de} \\ \text{difusión} \end{array} \right) = - \left( \begin{array}{l} \text{constante de} \\ \text{proporcionalidad} \end{array} \right) \left( \begin{array}{l} \text{gradiente de} \\ \text{concentración} \end{array} \right) \quad (2)$$

#### COEFICIENTE DE DIFUSION.

El coeficiente de difusión o difusividad, es la constante de proporcionalidad entre la velocidad de difusión y el gradiente de potencial causante del flujo difusional o difusión, por lo que al ser sustituido en la ecuación (2) se obtiene la siguiente relación general.

$$\left( \begin{array}{l} \text{flujo de} \\ \text{difusión} \end{array} \right) = - \left( \begin{array}{l} \text{coeficiente de} \\ \text{difusión} \end{array} \right) \left( \begin{array}{l} \text{gradiente de} \\ \text{concentración} \end{array} \right) \quad (3)$$

Algunos autores siguen el esquema propuesto por DeGroot quien prefiere escribir la ecuación (2) haciendo uso de un gradiente de concentración adimensional, y escribiendo como la constante de proporcionalidad el coeficiente de difusión multiplicado por la densidad total del sistema obteniendo la siguiente ecuación:

$$\left( \begin{array}{l} \text{flujo de} \\ \text{difusión} \end{array} \right) = - \left( \begin{array}{l} \text{densidad} \\ \text{total} \end{array} \right) \left( \begin{array}{l} \text{coeficiente} \\ \text{de difusión} \end{array} \right) \left( \begin{array}{l} \text{gradiente de} \\ \text{concentración} \end{array} \right) \quad (4)$$

así, para un sistema de densidad total constante se llega a la misma ecuación dada por la ecuación (3) propuesta por Fick.

En donde para una mezcla de dos componentes A y B el coeficiente de difusión binario del componente A con respecto a B,  $D_{AB}$  será el mismo que el coeficiente de difusión binario del componente B con respecto a A,  $D_{BA}$ , es decir

$$D_{AB} = D_{BA} \quad (5)$$



no siendo así para sistemas multicomponentes formados por mezclas de  $n$ -componentes  $(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, n)$  donde el coeficiente de difusión del componente  $i$  con respecto al componente  $j$ ,  $D_{ij}$ , es diferente del coeficiente de difusión del componente  $j$  con respecto a  $i$ ,  $D_{ji}$ , o sea;

$$D_{ij} \neq D_{ji} \quad (6)$$

Por otra parte, la difusión molecular estará gobernada principalmente por la naturaleza de las sustancias que componen la mezcla, la que influirá en el coeficiente de difusión, al igual que las condiciones del sistema como la presión y la temperatura.

### CONCENTRACION

Existen varias formas de expresar la concentración de cada una de las especies contenidas en una mezcla multicomponente como son;

Concentración masa ( $\rho_i$ ), definida como la masa de la especie  $i$  ( $m_i$ ), por unidad de volumen de la solución ( $V$ ):

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} \quad (7)$$

Concentración molar ( $C_i$ ), que es el número de moles de la especie  $i$  ( $n_i$ ), por unidad de volumen de la solución ( $V$ ):

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{m_i/M_i}{V} = \frac{\rho_i}{M_i} \quad (8)$$

donde ( $M_i$ ) es el peso molecular de la especie  $i$ .

Fracción masa ( $\omega_i$ ), es la concentración masa de la especie  $i$  ( $\rho_i$ ), dividida por la densidad masa total de la solución ( $\rho$ ):

$$\omega_i = \frac{\rho_i}{\sum_{i=1}^n \rho_i} = \frac{\rho_i}{\rho} \quad (9)$$

Fracción mol ( $x_i$ ), es la concentración molar de las especies  $i$  ( $C_i$ ), dividida por la densidad molar total de la solución ( $C$ ):

$$x_i = \frac{C_i}{\sum_{i=1}^n C_i} = \frac{C_i}{C} \quad (10)$$

## VELOCIDAD

Dentro de un sistema multicomponente difundiendo existirá en un momento determinado una velocidad para cada una de las moléculas de las diferentes especies  $i$  que las componen, donde se tendría un número de velocidades para la especie  $i$  igual al número de moléculas  $i$ , la cual sería difícil de manejar, por lo que es conveniente definir una velocidad promedio para cada una de las especies  $i$ , dada por la suma de las velocidades de las moléculas de la especie  $i$  con respecto a ejes coordenados estacionarios, contenidos dentro de un pequeño volumen elemental dividido por el número total de moléculas  $i$  en dicho volumen, velocidad que denotaremos como:  $v_i$

Así, para una mezcla de  $n$ -especies, la velocidad masa promedio será definida por la siguiente ecuación:

$$v = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i v_i}{\sum_{i=1}^n \rho_i} \quad (11)$$

en donde  $\rho v$ , es la velocidad local, respecto a ejes coordenados estacionarios, a la cual la masa pasa a través de una área unitaria transversal situada perpendicularmente al vector velocidad.

Similarmente la velocidad molar promedio  $v^*$ , será definida como:

$$v^* = \frac{\sum_{i=1}^n c_i v_i}{\sum_{i=1}^n c_i} \quad (12)$$

en donde  $c v^*$ , es la velocidad local, respecto a ejes estacionarios a la cual las moles pasan a través de una área unitaria transversal colocada perpendicularmente al vector velocidad.

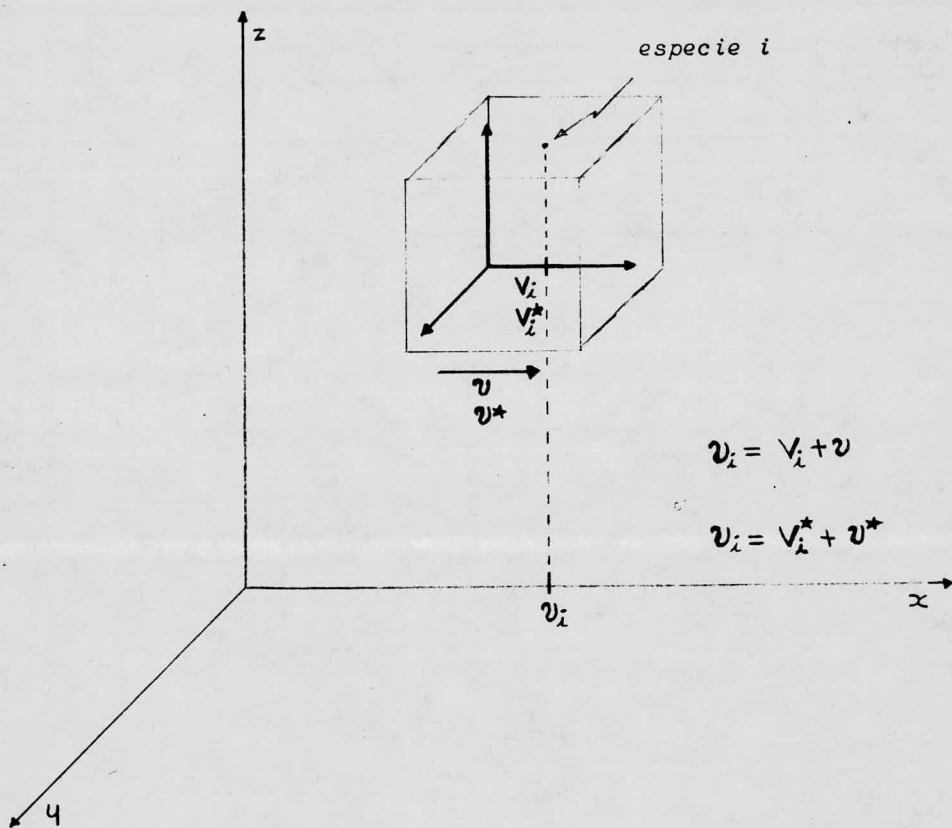
Así si se desea encontrar la velocidad de la especie  $i$  con respecto al vector velocidad  $v$ , ( $V_i$ ) tendremos:

$$V_i = v_i - v \quad (13)$$

y para la velocidad de la especie  $i$  con respecto al vector velocidad  $v^*$ , ( $V_i^*$ ) será

$$V_i^* = v_i - v^* \quad (14)$$

Donde tanto  $V_i$  como  $V_i^*$ , indican el movimiento del componente  $i$  relativo al movimiento local de la corriente fluida.



**FLUJO.**

El flujo masa (o el flujo molar) de las  $i$ -especies presentes en la mezcla es una cantidad vectorial denotando la masa (o moles) de la especie  $i$  que pasan a través de una área unitaria, en un tiempo unitario, estará dado por (flujo) = (concentración) (velocidad).

Así el flujo másico y el flujo molar relativos a ejes coordenados estacionarios será.

$$n_i = \rho_i v_i \quad (\text{masa}) \quad (15)$$

$$N_i = c_i v_i \quad (\text{molar}) \quad (16)$$

El flujo masa y el flujo molar relativos a la velocidad masa - promedio  $v$ , será.

$$j_i = \rho_i (v_i - v) \quad (\text{masa}) \quad (17)$$

$$J_i = c_i (v_i - v) \quad (\text{molar}) \quad (18)$$

Y el flujo masa y el flujo molar relativos a la velocidad molar promedio  $v^*$ , será.

$$j_i^* = \rho_i (v_i - v^*) \quad (\text{masa}) \quad (19)$$

$$J_i^* = c_i (v_i - v^*) \quad (\text{molar}) \quad (20)$$

## B) ECUACIONES DE FLUJO PARA SISTEMAS BINARIOS.

### ECUACION DE FLUJO PARA UN SISTEMA BINARIO. LEY DE DIFUSION DE FICK.

Utilizando el flujo de difusión molar del componente A en un sistema binario, relativo a la velocidad molar promedio de todos los constituyentes ( $J_A^*$ ), y por lo tanto, un gradiente de concentración molar de A ( $\nabla c_A$ ) se obtendrá al sustituir en la ecuación (3) de flujo:

$$J_A^* = -D_{AB} \nabla c_A \quad (21)$$

y así para un sistema con densidad molar constante ( $c$ ), la siguiente ecuación:

$$J_A^* = -c D_{AB} \nabla x_A \quad (22)$$

la que es conocida como la ecuación de la primera ley de difusión de Fick, en términos de flujo de difusión molar.

De igual forma la primera ley de difusión de Fick en términos del flujo de difusión masa  $j_A$  en un sistema con densidad masa -

total constante ( $\rho$ ) será:

$$j_A = -\rho D_{AB} \nabla \omega_A \quad (23)$$

ecuación equivalente a la anterior.

Para la ecuación de flujo masa relativo a la velocidad masa se puede obtener haciendo uso de las siguientes ecuaciones.

$$\frac{j_A^*}{j_A} = \frac{\rho_A (v_A - v^*)}{\rho_A (v_A - v)} = \frac{M}{M_B} \quad (24)$$

por lo tanto

$$j_A^* = \frac{M}{M_B} j_A \quad (25)$$

y como.

$$J_A^* = c_A (v_A - v^*) = \frac{\rho_A (v_A - v^*)}{M_A} = \frac{j_A^*}{M_A} \quad (26)$$

sustituyendo en la ecuación anterior.

$$J_A^* = \frac{M}{M_A M_B} j_A \quad (27)$$

que al sustituir en la ecuación (22) se obtiene.

$$j_A = -\left(\frac{c^2}{\rho}\right) M_A M_B D_{AB} \nabla x_A \quad (28)$$

también se puede obtener la primera ley de Fick en términos del flujo molar relativo a ejes estacionarios,  $N_A$ , a partir de las definiciones de flujo y sustituyendo en la ecuación (22) para obtener finalmente la siguiente ecuación:

$$N_A = -c D_{AB} \nabla x_A + x_A (N_A + N_B) \quad (29)$$

Donde nos muestra como el flujo de difusión molar relativo a ejes estacionarios  $N_A$ , es el resultado de dos cantidades vectoriales:

$$-C D_{AB} \nabla x_A$$

es el flujo molar,  $J_A^*$ , resultado de el gradiente de concentración. Este término es referido como la "contribución del gradiente de concentración";

$$x_A (N_A + N_B)$$

es el flujo molar resultado como el componente A es acarreado dentro del flujo de la masa total del fluido. Este término es designado como "contribución debida al movimiento de la masa total".

#### ECUACION DE FLUJO PARA UN SISTEMA BINARIO. ECUACION DE STEFAN MAXWELL.

Stefan y Maxwell en base a la teoría cinética de los gases obtienen una ecuación general de difusión del componente A, en una mezcla gaseosa de componentes A y B. Donde la difusión del componente A es el resultado de la fuerza impulsora que es consumida en vencer una resistencia a la difusión; esta se puede establecer asumiendo las siguientes consideraciones básicas para la mezcla binaria:

1.- La resistencia a la difusión del gas A es proporcional a el número de moléculas del gas A, que se difunde en un volumen dado, o sea  $C_A$ .

2.- La resistencia es proporcional a el número de moléculas del gas B a través del cual se difunde A, o sea  $C_B$ .

3.- La resistencia es proporcional a la diferencia entre la velocidad del gas A,  $v_A$ , en la dirección de la difusión neta y la velocidad  $v_B$ , o sea  $(v_A - v_B)$ .

4.- La resistencia es proporcional a la longitud de la trayectoria de difusión, que para una difusión unidireccional es  $dz$ .

5.- La fuerza impulsora de difusión de A es el cambio en la presión parcial en la dirección de la difusión, o sea  $-d p_A$ .

Asumiendo  $\alpha_{AB}$  como la constante de proporcionalidad para la difusión de A a través de B y considerando el sistema a presión constante, se obtiene finalmente por la combinación de estos términos, la siguiente ecuación:

$$-d p_A = \alpha_{AB} c_A c_B (v_A - v_B) dz$$

ó

$$-\frac{d p_A}{d z} = \alpha_{AB} c_A c_B (v_A - v_B) \quad (30)$$

La ecuación de Stefan-Maxwell para un sistema binario puede también ser obtenida a partir de la primera ley de difusión de Fick - utilizando la definición del flujo molar para el componente A relativo a la velocidad molar promedio  $v^*$ , la cual se puede escribir de la siguiente manera para los componentes A y B.

$$J_A^* = \frac{c_A c_B}{c} (v_A - v_B)$$

que al sustituir en la ecuación de difusión molar, primera ley de Fick ecuación (22) se obtiene:

$$\frac{c_A c_B}{c} (v_A - v_B) = -c D_{AB} \nabla x_A \quad (31)$$

despejando el gradiente de concentración de A

$$-\nabla x_A = \frac{c_A c_B}{c^2 D_{AB}} (v_A - v_B) \quad (32)$$

para una mezcla de gases ideales, la concentración puede ser obtenida a partir de la ley general del estado gaseoso, así:

$$c = \frac{n'}{V} = \frac{P}{RT} \quad ; \quad c_A = \frac{n'_A}{V} = \frac{P_A}{RT} \quad ; \quad x_A = \frac{P_A}{cRT}$$

que al sustituir en la ecuación anterior se obtiene;

$$-\nabla P_A = \frac{RT}{c D_{AB}} c_A c_B (v_A - v_B) \quad (33)$$

donde  $P_A$  es la presión parcial del componente A, R la constante general del estado gaseoso, T la temperatura absoluta de los gases.

Asumiendo que la difusión de A únicamente se lleva a cabo en la dirección del eje de las z, y definiendo un factor resistencia de la difusión de A y B como  $\alpha_{AB}$ , donde

$$\alpha_{AB} = \frac{RT}{c D_{AB}} \quad (34)$$

tendremos así

$$-\frac{dP_A}{dz} = \alpha_{AB} c_A c_B (v_A - v_B) \quad (35)$$

ecuación igual a la ecuación 30., y como:

$$(v_A - v_B) = (v_A - v) - (v_B - v) = (V_A - V_B) \quad (36)$$

por lo tanto

$$-\frac{dP_A}{dz} = \alpha_{AB} c_A c_B (V_A - V_B) \quad (37)$$

Ecuación similar a la obtenida por Stefan y Maxwell para la difusión del componente A en un sistema binario de gases ideales -



A y B, a partir de la teoría cinética de los gases.

### C) ECUACIONES DE DIFUSION PARA SISTEMAS GASEOSOS MULTICOMPONENTES

La teoría de difusión binaria ha sido ampliamente estudiada en relación con la teoría cinética de los gases. La primera expresión teórica matemática, relacionando los coeficientes de difusión con las propiedades moleculares de dos gases difundiéndose, fué obtenida por Maxwell y más tarde por Stefan, y en forma similar han sido propuestas por Jeans en "Teoría Dinámica de los Gases" al igual que por Sutherland, y en especial por Chapman y Cowling en "Teoría Matemática de Gases no-uniformes", y por Enskog en "Teoría Cinética de Fenómenos en Gases Medianamente Raros". Obteniendo Chapman y Enskog soluciones exactas de las ecuaciones para el fenómeno de transporte en gases basados sobre modelos moleculares dentro de ciertas restricciones, presentando ecuaciones para la predicción de los coeficientes de difusión binarios con resultados tan buenos como los obtenidos experimentalmente; Hirschfelder y otros presentan una disposición definitiva y exhaustiva de estas teorías con amplias aplicaciones a las observaciones experimentales, Hirschfelder y Bird y Spatz han presentado una nueva versión de la teoría cinética tomando en cuenta las fuerzas de atracción y repulsión entre las moléculas, evaluadas a partir de la ecuación de los potenciales de Lennard-Jones, obteniendo una ecuación para el coeficiente de difusión binario en gases no polares. Han surgido además correlaciones para sistemas binarios conjuntando los modelos teóricos y relaciones empíricas, como son las presentadas por los siguientes investigadores; Wilke-Lee, Chee-Othmer, Fuller-Schettler-Giddings, Slattery-Bird, y Gilliland entre otros. Si bien, debido a la excelente concordancia entre las medidas experimentales y los valores calculados sobre las bases de la teoría de Enskog, las fórmulas empíricas no son muy necesarias.

La teoría de difusión binaria es bien entendida, la teoría para difusión de sistemas multicomponentes es menos satisfactoria, y ha sido obtenida por extensión a la teoría de difusión binaria. Maxwell y Stefan desarrollan ecuaciones para difusión en sistemas -

multicomponentes de gases ideales, considerándolo como contribuciones estructurales binarias del componente  $i$  con cada uno de los  $n - 1$  componentes restantes de la mezcla. Posteriormente Hellund ha desarrollado la teoría de difusión en mezclas con más de dos componentes, como una extensión de la teoría de Enskog de mezclas binarias, obteniendo los varios coeficientes evaluados como una función de los coeficientes de difusión binaria. Por otra parte, también Curtiss-Hirschfelder obtienen ecuaciones para mezclas gaseosas multicomponentes de forma similar, como una extensión de las ecuaciones de Chapman-Enskog de los sistemas binarios de gases.

ECUACION DE FLUJO PARA SISTEMAS DE GASES MULTICOMPONENTES EN FUNCION DE LOS COEFICIENTES BINARIOS DE DIFUSION. ECUACION DE STEFAN-MAXWELL.

En el caso de una mezcla de más de dos gases o sea un sistema multicomponente, se puede obtener una aproximación útil asumiendo que en dicho sistema de  $n$ -componentes gaseosos aifundiénaose, el gradiente difusional establecido para el componente  $i$  es igual a la suma de las contribuciones resultantes de la aifusión separada del componente  $i$  con cada uno de los otros componentes, considerados en el sistema binario separado, en el cual la velocidad y la concentración son los mismos como en el sistema multicomponente.

Así para un sistema de  $n$ -componentes utilizando la ecuación (33) que es equivalente a la ecuación (35), obtendremos el gradiente de concentración para el componente  $i$  de la siguiente manera.

$$\begin{aligned}
 -\nabla x_i &= \frac{c_i c_1}{c^2 D_{i1}} (v_i - v_1) + \frac{c_i c_2}{c^2 D_{i2}} (v_i - v_2) + \dots \\
 &+ \dots + \frac{c_i c_j}{c^2 D_{ij}} (v_i - v_j) + \dots \\
 &+ \dots + \frac{c_i c_n}{c^2 D_{in}} (v_i - v_n)
 \end{aligned}$$

o sea

$$-\nabla x_i = \sum_{j=1}^n \frac{c_i c_j}{c^2 D_{ij}} (v_i - v_j) \quad (38)$$

o utilizando la siguiente relación:

$$(v_i - v_j) = (v_i - v) - (v_j - v) = (V_i - V_j)$$

obtendremos la siguiente ecuación equivalente:

$$-\nabla x_i = \sum_{j=1}^n \frac{c_i c_j}{c^2 D_{ij}} (V_i - V_j) \quad (39)$$

que representa la ecuación de difusión de Stefan-Maxwell para un sistema gaseoso multicomponente, en función de los coeficientes de difusión binarios,  $D_{ij}$ .

ECUACION DE FLUJO PARA SISTEMAS DE GASES MULTICOMPONENTES, EN FUNCIÓN DE LOS DIFERENTES COEFICIENTES DE DIFUSION PARA MULTICOMPONENTES  $D_{ij}$ , OBTENIDA POR CURTISS-HIRSCHFELDER.

La expresión para el flujo de masa  $j_i$  en un sistema multicomponente, de acuerdo a la termodinámica de procesos irreversibles, será la resultante de la contribución debida a cada fuerza impulsora en el sistema, como, la fuerza impulsora mecánica (difusión ordinaria, difusión presión y difusión forzada) y sobre el gradiente de temperatura (efecto de difusión térmica o efecto soret).

Es decir

$$j_i = j_i^{(x)} + j_i^{(P)} + j_i^{(g)} + j_i^{(\tau)} \quad (40)$$

donde

$j_i^{(x)}$  es el flujo de masa contribución debida a difusión ordinaria (concentración).

$j_i^{(P)}$  flujo de masa contribución por difusión presión;

$j_i^{(g)}$  flujo de masa contribución por difusión forzada;

$j_i^{(\tau)}$  flujo de masa contribución debida a difusión térmica.

Para un sistema isotérmico, donde el gradiente de presión -- hidrostática es despreciable o prácticamente no existe, y además --

no existen fuerzas externas actuando sobre las distintas especies presentes tendremos que

$$\mathbf{j}_i = \mathbf{j}_i^{(x)} \quad (41)$$

donde  $\mathbf{j}_i^{(x)}$  es usualmente escrito como:

$$\mathbf{j}_i^{(x)} = \frac{c^2}{\rho RT} \sum_{j=1}^n M_i M_j D_{ij} \left[ x_j \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \left( \frac{\partial \bar{G}_j}{\partial x_k} \right)_{T,p,x_s, s \neq j,k} \nabla x_k \right] \quad (42)$$

En esta ecuación  $\bar{G}_j$  es la energía libre molal parcial (energía libre de Gibbs). Las  $D_{ij}$  son coeficientes de difusión para multicomponentes los cuales tienen las siguientes propiedades:

$$D_{ii} = 0 \quad (43)$$

$$\sum_{i=1}^n \left\{ M_i M_h D_{ih} - M_i M_k D_{ik} \right\} = 0 \quad (44)$$

y para sistemas conteniendo más de dos componentes generalmente:

$$D_{ij} \neq D_{ji} \quad (45)$$

se puede observar de la ecuación (42) que la contribución a el flujo masa debido a la difusión ordinaria  $\mathbf{j}_i^{(x)}$  va a depender en un complicado camino sobre los gradientes de concentración de todas las sustancias presentes.

La ecuación de flujo masa por difusión ordinaria puede ser simplificada para un sistema de gases ideales, así la parte encerrada entre los paréntesis cuadrados del segundo miembro de la ecuación de flujo, ecuación (42), puede simplificarse de la siguiente forma:

Usando la relación de Gibbs-Duhem dada por la siguiente ecuación:  $x_A d\bar{G}_A + x_B d\bar{G}_B = 0$  para una mezcla de dos componentes y en forma general para una mezcla de n-componentes.

$$\sum_{k=1}^n x_k d\bar{G}_k = 0 \quad (a)$$

por lo tanto

$$x_j d\bar{G}_j + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n x_k d\bar{G}_k = 0 \quad (b)$$

$$y \quad x_j d\bar{G}_j = - \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n x_k d\bar{G}_k \quad (c)$$

Como además la energía libre molal parcial para el componente  $k$  esta dado por:

$$\bar{G}_k = \bar{G}_k^\circ(T) + RT \ln a_k \quad (d)$$

donde  $\bar{G}_k^\circ(T)$  es la energía libre molal parcial estándar a una temperatura  $T$  dada, y  $a_k$  la actividad del componente  $k$  y como:

$$d\bar{G}_k = RT d(\ln a_k) \quad (e)$$

y además

$$\frac{d x_k}{x_k} = d(\ln x_k) \quad (f)$$

Así usando las ecuaciones (c) y (f) se tiene:

$$\left[ x_j \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n \left( \frac{\partial \bar{G}_j}{\partial x_k} \right) \nabla x_k \right] = -RT \left[ \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n \frac{\partial(\ln a_k)}{\partial(\ln x_k)} \nabla x_k \right] \quad (46)$$

Para una mezcla de gases ideales la actividad es igual a la fracción mol, y de ahí que la ecuación anterior vendrá a ser:

$$\left[ x_j \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n \left( \frac{\partial \bar{G}_j}{\partial x_k} \right) \nabla x_k \right] = -RT \left[ \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n \nabla x_k \right] \quad (47)$$

y como

$$\sum_{k=1}^n \nabla x_k = \nabla \sum_{k=1}^n x_k = \nabla(1) = 0$$

por lo tanto

$$\nabla x_j + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n \nabla x_k = 0$$

despejando

$$\sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n \nabla x_k = -\nabla x_j$$

sustituyendo esto en la ecuación (47) se tendrá;

$$\left[ x_j \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n \left( \frac{\partial \bar{G}_j}{\partial x_k} \right) \nabla x_k \right] = RT \nabla x_j \quad (48)$$

Así sustituyendo la ecuación (48) en la ecuación (42) se obtiene:

$$j_i = \frac{c^2}{\rho} \sum_{j=1}^n M_i M_j D_{ij} \nabla x_j \quad (49)$$

que representa la ecuación de flujo masa para la especie  $i$  relativo a la velocidad masa promedio  $v$ ,  $j_i$ , en un sistema multicomponente, conteniendo una mezcla de gases ideales, sistema en el cual no hay difusión presión, difusión forzada ni difusión térmica.

La ecuación (42) y (49) fué obtenida por Curtiss-Hirschfelder en un trabajo publicado como: "Propiedades de transportes de Mezclas de gases multicomponentes", basado en una extensión de los trabajos de Chapman-Cowling y Enskog en donde se obtiene una solución aproximada a un conjunto de "ecuaciones de cambio", las cuales son las ecuaciones integro-diferencial de Boltzmann, procediendo a través de un sistema de expansión de las funciones en términos de polinomios de Sonine; siendo para el caso de difusión ordinaria en gases buena la primera aproximación, ya que una aproximación más alta (obtenida por consideración de un gran número de términos en la serie) no difiere del primer valor por más de un dos por ciento. Similares pero más complicadas ecuaciones obtiene Hellund para difusión ordinaria y difusión térmica de sistemas multicomponentes, ya que usa correcciones cuánticas en su desarrollo; Hellund usa un proceso variacional para obtener soluciones aproximadas a las ecuaciones integrales que describen las perturbaciones de primer orden de la ecuación de Boltzmann.

#### D). COEFICIENTES DE DIFUSION EN SISTEMAS GASEOSOS MULTICOMPONENTES:

ECUACION DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION PARA MULTICOMPONENTES.  
 $D_{ij}$ , EN FUNCION DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION BINARIOS  $D_{ij}$   
 Y LAS CONCENTRACIONES  $x_i$ . OBTENIDO POR CURTISS-HIRSCHFELDER.

Estas ecuaciones fueron obtenidas a partir de la ecuación de flujo masa para sistemas multicomponentes de mezclas de gases ideales, sistema en el cual únicamente ocurre difusión debida a un gradiente de concentración, dado por la ecuación de Curtiss-Hirschfelder ecuación (49), y usando la ecuación de flujo para un sistema de gases ideales multicomponentes en función de los coeficientes de difusión binarios  $D_{ij}$  dado por la ecuación de Stefan-Maxwell ecuación (39).

Así, de la definición de flujo masa relativo a la velocidad masa promedio  $v$ , ecuación (17), se tiene:

$$j_i = \rho_i (v_i - v)$$

y para una mezcla de  $n$ -componentes el flujo total estará dado por la sumatoria de las  $j_i$  de  $i$  igual a uno hasta  $n$ , por tanto

$$\sum_{i=1}^n j_i = \sum_{i=1}^n \rho_i v_i - v \sum_{i=1}^n \rho_i$$

en donde de la ecuación de definición de velocidad masa promedio ecuación (II) se tiene

$$v \sum_{i=1}^n \rho_i = \sum_{i=1}^n \rho_i v_i$$

por lo tanto

$$\sum_{i=1}^n j_i = 0 \quad (50)$$

haciendo uso de la definición de concentración molar  $c_i$ , ecuación (8) se tiene  $\rho_i = c_i M_i$ , y por lo tanto para  $j$  sera  $\rho_j = c_j M_j$ , y al ser sustituido en la ecuación (17)  $j_j = \rho_j (v_j - v) = \rho_j V_j$  se tiene

$$j_j = \rho_j V_j = c_j M_j V_j \quad (51)$$

y

$$\sum_{j=1}^n c_j M_j V_j = 0$$

así para el componente  $i$  de esta ultima ecuación, se tiene:

$$c_i M_i V_i = - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n c_j M_j V_j \quad (52)$$

despejando  $V_i$

$$V_i = - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{c_j M_j}{c_i M_i} V_j \quad (53)$$

Por otra parte de la ecuación de flujo para un sistema gaseoso multicomponente dado por la ecuación de Stefan-Maxwell, ecuación (39), se tiene

$$\sum_{j=1}^n \frac{c_i c_j}{c^2 D_{ij}} (V_i - V_j) = - \nabla x_i$$

donde esta ecuación representa un conjunto de  $n - 1$  ecuaciones independientes, ya que  $\sum_{i=1}^n x_i = 1$ ; ecuación que puede ser usada para obtener las  $n - 1$  valores de las velocidades de difusión relativas a una cualquiera particular, por ejemplo,  $V_i - V_1$ , haciendo uso de la ecuación (51)  $\sum_{i=1}^n c_i M_i V_i = 0$ .

Sustituyendo en la ecuación anterior la ecuación (53)

$$\sum_{j=1}^n \left( \frac{c_i c_j}{D_{ij}} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{c_j c_j M_j}{M_i D_{ij}} \right) V_j = c^2 \nabla x_i$$

el segundo término de la sumatoria de la ecuación anterior se pueden cambiar las  $j$ 's por  $k$ 's y multiplicar todo el primer miembro por el factor  $(1 - \delta_{ij})$  donde  $\delta_{ij}$  es la delta kronecher, cantidad definida como

$$\begin{cases} \delta_{ij} = +1 & \text{si } i = j \\ \delta_{ij} = 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$$

así como las  $j$ 's deben ser diferentes de las  $i$ 's

$$\begin{aligned} (1 - \delta_{ij}) &= 0 & \text{si } i = j \\ (1 - \delta_{ij}) &= 1 & \text{si } i \neq j \end{aligned}$$



por lo tanto

$$\sum_{j=1}^n \left( \frac{c_i c_j}{D_{ij}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{c_k c_j M_j}{M_i D_{ik}} \right) (1 - \delta_{ij}) V_j = c^2 \nabla x_i \quad (54)$$

$$\sum_{j=1}^n \left( \frac{x_i x_j}{D_{ij}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{x_k x_j M_j}{M_i D_{ik}} \right) (1 - \delta_{ij}) V_j = \nabla x_i \quad (55)$$

definiendo al factor  $F_{ij}$  como

$$F_{ij} = \left( \frac{x_i x_j}{D_{ij}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{x_k x_j M_j}{M_i D_{ik}} \right) (1 - \delta_{ij}) \quad (56)$$

se tiene

$$\sum_{j=1}^n F_{ij} V_j = \nabla x_i \quad (57)$$

que representa un conjunto de  $n$  ecuaciones lineales simultáneas con  $n$  incógnitas, donde la solución es:

$$V_j = \sum_{i=1}^n \frac{F^{ij} \nabla x_i}{|F|} \quad (58)$$

o para el componente  $i$  cambiando las  $i$ 's por  $j$ 's y las  $j$ 's por  $i$ 's

$$V_i = \sum_{j=1}^n \frac{F^{ji} \nabla x_j}{|F|} \quad (59)$$

donde  $|F|$  es el determinante formado por las  $F_{ij}$ , y  $F^{ij}$  el co factor de  $F_{ij}$  en el determinante  $|F|$ , definido como

(60)

$$F^{ij} = (-1)^{i+j} \begin{vmatrix} F_{11} & \cdot & \cdot & F_{1,j-1} & F_{1,j+1} & \cdot & \cdot & F_{1n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ F_{i-1,1} & \cdot & \cdot & F_{i-1,j-1} & F_{i-1,j+1} & \cdot & \cdot & F_{i-1,n} \\ F_{i+1,1} & \cdot & \cdot & F_{i+1,j-1} & F_{i+1,j+1} & \cdot & \cdot & F_{i+1,n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ F_{n,1} & \cdot & \cdot & F_{n,j-1} & F_{n,j+1} & \cdot & \cdot & F_{nn} \end{vmatrix}$$

Reacomodando la ecuación (59) obtenemos

$$V_i = \sum_{j=1}^n \frac{F^{ji} \nabla x_j}{|F|} = \frac{F^{ii} \nabla x_i}{|F|} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{F^{ji} \nabla x_j}{|F|} \quad (61)$$

y como:  $\sum_{j=1}^n x_j = 1$ ,  $x_i = 1 - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n x_j$

$$\therefore \nabla x_i = \nabla \left( 1 - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n x_j \right) = - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \nabla x_j \quad (62)$$

sustituyendo la ecuación (62) en la (61) y reacomodando

$$V_i = \frac{F^{ii}}{|F|} \left( - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \nabla x_j \right) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{F^{ji} \nabla x_j}{|F|} \quad (63)$$

$$V_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{F^{ji} - F^{ii}}{|F|} \nabla x_j \quad (64)$$

Por otra parte, la velocidad de la especie  $j$  con respecto a la velocidad masa promedio,  $V_j$ , puede ser obtenida de la ecuación de flujo para sistemas gaseosos multicomponentes dado en función de los coeficientes de difusión multicomponentes  $D_{ij}$  de la ecuación (49), y como de la ecuación (43)  $D_{ij} = 0$  para toda  $i = j$ , por lo tanto

$$V_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{c}{x_i \rho} M_j D_{ij} \nabla x_j \quad (65)$$

comparando esta última ecuación con la ecuación (64) tenemos

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{F^{ji} - F^{ii}}{|F|} \nabla x_j = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{c M_j}{\rho x_i} D_{ij} \nabla x_j \quad (66)$$

y por lo tanto

$$D_{ij} = \frac{\rho x_i}{c M_j} \frac{F^{ji} - F^{ii}}{|F|} \quad (67)$$

Para un sistema binario de la ecuación (67) y (50)

$$D_{12} = - \frac{\rho x_1}{c M_2} \frac{F_{12}}{\begin{vmatrix} 0 & F_{12} \\ F_{21} & 0 \end{vmatrix}} = \frac{\rho x_1}{c M_2} \frac{1}{F_{21}} \quad (68)$$

por ecuación (56)

$$F_{21} = \frac{x_1 x_2}{D_{12}} + \frac{x_1^2 M_1}{M_2 D_{12}} = \frac{x_1 M}{D_{12} M_2} \quad (69)$$

sustituyendo en ecuación (68)

$$D_{12} = D_{12} \quad (70)$$

Y para un sistema binario de gases ideales A, B el flujo masa relativo a la velocidad masa promedio  $j_i$ , puede ser calculado a partir de la ecuación para sistema multicomponente ecuación (49).

$$j_A = \frac{c^2}{\rho} M_A M_B D_{AB} \nabla x_B$$

como  $x_A + x_B = 1$ , por lo tanto  $\nabla x_A = \nabla(1 - x_B) = -\nabla x_B$

que al sustituir en la ecuación anterior junto con la ecuación (70) se obtiene

$$j_A = -\frac{c^2}{\rho} M_A M_B D_{AB} \nabla x_A$$

ecuación idéntica a la ecuación de flujo para un sistema binario, Primera ley de Fick, ecuación (28).

Para un sistema de tres componentes de la ecuación (67) y (60).

$$D_{12} = -\frac{\rho x_1}{c M_2} \frac{\begin{vmatrix} 0 & F_{23} \\ F_{32} & 0 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} F_{12} & F_{13} \\ F_{32} & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 0 & F_{12} & F_{13} \\ F_{21} & 0 & F_{23} \\ F_{31} & F_{32} & 0 \end{vmatrix}} \quad (71)$$

de la ecuación de definición de  $F_{ij}$  ecuación (56).

$$F_{12} = \frac{x_1 x_2}{D_{12}} + x_2 \frac{M_2}{M_1} \left( \frac{x_2}{D_{12}} + \frac{x_3}{D_{13}} \right) \quad (72)$$

de forma similar se obtiene  $F_{13}, F_{21}, F_{23}, F_{31}$  y  $F_{32}$ ; sustituyendo en ecuación (71), y simplificando se obtiene:

$$D_{12} = D_{12} \left\{ 1 + \frac{x_3 [(M_3/M_2) D_{13} - D_{12}]}{x_1 D_{23} + x_2 D_{13} + x_3 D_{12}} \right\} \quad (73)$$

obteniéndose relaciones similares para:  $D_{13}$ ,  $D_{21}$ ,  $D_{23}$ ,  $D_{31}$  y  $D_{32}$ .

ECUACION DE FLUJO PARA UN SISTEMA GASEOSO MULTICOMPONENTE, UTILIZANDO LOS COEFICIENTES DE DIFUSION MULTICOMPONENTES  $D_{ij}$ ; ECUACION CURTISS-HIRSCHFELDER.

Para un sistema de flujo unidireccional, multicomponente de gases ideales, donde la variación de flujo para cualquier componente  $i$  con el tiempo es igual a cero, ya que es constante, es decir se tiene un estado estable; la ecuación de flujo estará dada por la ecuación (49).

$$j_i = \frac{c^2}{\rho} \sum_{j=1}^n M_i M_j D_{ij} \frac{dx_j}{dz}$$

$$j_i = \frac{c^2 M_i}{\rho(z_2 - z_1)} \sum_{j=1}^n M_j \int_{x_{j1}}^{x_{j2}} D_{ij} dx_j \quad (74)$$

como se puede observar de las ecuaciones (67) y (60), los coeficientes de difusión multicomponentes  $D_{ij}$  son una función de la concentración, por lo que la integral es muy compleja,

$$D_{ij} = f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_{n-1})$$

esto hace que se tenga que recurrir a métodos matemáticos aproximados de integración como

$$\int_{x_a}^{x_b} Y dx \cong \frac{(x_b - x_a)}{n} (Y_0 + Y_1 + \dots + Y_{n-1}) \quad (75)$$

o considerando que  $D_{ij}$  es una función únicamente de la  $x_j$ ; que se va a integrar en ese término de la ecuación (74) y todas las  $x_i$  diferentes de la  $x_j$  son constantes, obteniendo así valores aproximados

ECUACION DEL COEFICIENTE DE DIFUSION EFECTIVO  $D_{i-m}$  EN UN SISTEMA MULTICOMPONENTE, PARA EL COMPONENTE  $i$  RESPECTO A LOS  $(N - 1)$  COMPONENTES RESTANTES. OBTENIDO DE LAS ECUACIONES DE STEFAN-MAXWELL.

La ecuación de la primera ley de difusión de Fick, en términos del flujo molar relativo a ejes estacionarios, dada por la ecuación (29)

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

podrá ser ampliada para un sistema de gases ideales de  $n$ -componentes, haciendo uso de un coeficiente de difusión "efectivo"  $D_{i-m}$  para el componente  $i$  respecto a los  $n - 1$  componentes restantes, así, el flujo molar del componente  $i$ ,  $J_i$ , debido a la contribución del gradiente de concentración de  $i$ ,  $\nabla x_i$ , estará dado por  $-c D_{i-m} \nabla x_i$ ; y el flujo molar de  $i$  resultante de la contribución debida al movimiento de la masa total será  $x_i \sum_{j=1}^n N_j$ ; y por lo tanto el flujo molar relativo a ejes estacionarios del componente  $i$ ,  $N_i$  será

$$N_i = -c D_{i-m} \nabla x_i + x_i \sum_{j=1}^n N_j \quad (76)$$

Así el coeficiente de difusión efectivo  $D_{i-m}$  despejando de la ecuación anterior es:

$$D_{i-m} = \frac{N_i - x_i \sum_{j=1}^n N_j}{-c \nabla x_i} \quad (77)$$

Donde el gradiente de concentración  $\nabla x_i$ , puede ser obtenido a partir de la ecuación de Stefan-Maxwell para sistemas multicomponentes, en función de los coeficientes de difusión binarios  $D_{ij}$  dado por la ecuación (38)

$$-\nabla x_i = \sum_{j=1}^n \frac{c_i c_j}{c^2 D_{ij}} (v_i - v_j) = \sum_{j=1}^n \frac{1}{c D_{ij}} (x_j N_i - x_i N_j) \quad (78)$$

y al sustituir en la ecuación (77) se tiene:

$$D_{i-m} = \frac{N_i - x_i \sum_{j=1}^n N_j}{\sum_{j=1}^n \frac{1}{D_{ij}} (x_j N_i - x_i N_j)} \quad (79)$$

En esta última ecuación se puede observar como  $D_{i-m}$  es dependiente de la concentración y los flujos molares relativos a ejes

estacionarios, y por lo tanto dependiente de la posición.

El denominador de la ecuación anterior puede reescribirse haciendo uso de la siguiente relación.

$$\sum_{j=1}^n \frac{1}{D_{ij}} (x_j N_i - x_i N_j) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{1}{D_{ij}} (x_j N_i - x_i N_j) + \frac{1}{D_{ii}} (x_i N_i - x_i N_i) \\ = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{1}{D_{ij}} (x_j N_i - x_i N_j) \quad (80)$$

por lo tanto

$$D_{i-m} = \frac{N_i - x_i \sum_{j=1}^n N_j}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{1}{D_{ij}} (x_j N_i - x_i N_j)} \quad (81)$$

Para un sistema en estado estable donde únicamente uno de los componentes en la mezcla es el que se difunde, y todos los  $n - 1$  componentes restantes se encuentran estancados, es decir con una velocidad molar relativa a los ejes estacionarios igual a cero, se tiene que:

$$\left. \begin{array}{l} N_i \neq 0 \\ N_j = 0 \text{ para toda } j \neq i \end{array} \right\} \therefore \sum_{j=1}^n N_j = N_i$$

y por lo tanto la ecuación anterior se reduce a:

$$D_{i-m} = \frac{1 - x_i}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j}{D_{ij}}} \quad (82)$$

Este resultado fué parcialmente anticipado por Stefan y desarrollado posteriormente por Wilke.

Esta última ecuación para la difusión de  $i$  en una capa estanca da de los  $n - 1$  gases restantes, puede ser escrita utilizando las fracciones mol  $x_j$  en una base libre del componente  $i$  que es el que se difunde definida como  $x_j^0$  donde

$$x_j^0 = \frac{x_j}{1 - x_i} \quad (83)$$

dividiendo así la ecuación (82) entre  $(1 - x_i)$  tanto el numerador como el denominador se obtiene;

$$D_{i-m} = \frac{1}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j}{D_{ij}}} \quad (84)$$

donde  $D_{i-m}$  es constante para una dada composición de gas inerte e independiente de la fracción mol del componente  $i$ .

Estas ecuaciones pueden ser escritas de una forma mas simple introduciendo una apropiada función adimensional  $\phi$  relacionando las velocidades de transferencia de masa; así, definiendo la función  $\phi_i$  como la relación de la velocidad de difusión o flujo molar de uno de los componentes  $i$ ,  $N_i$ , respecto a la velocidad neta total transferida por difusión del flujo de la masa total  $N_t$ , donde  $N_t$  es la suma de las velocidades de transferencia de todos los componentes presentes en la mezcla, así:

$$N_t = \sum_{i=1}^n N_i \quad (85)$$

$$\phi_i = \frac{N_i}{N_t} \quad (86)$$

$$\therefore \sum_{i=1}^n \phi_i = 1 \quad (87)$$

de tal forma que el coeficiente de difusión efectivo (ec. 81) puede ser escrito como:

$$D_{i-m} = \frac{1 - x_i/\phi_i}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{1}{D_{ij}} \left( x_j - x_i \frac{\phi_j}{\phi_i} \right)} \quad (88)$$

y la ecuación de flujo (ec. 76).

$$N_i = \frac{-c D_{i-m}}{1 - x_i/\phi_i} \nabla x_i \quad (89)$$

Así, para un sistema multicomponente en estado estable donde la difusión ocurre únicamente en una dirección, se tiene

$$N_i = \frac{-c}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{1}{D_{ij}} \left( x_j - x_i \frac{\phi_j}{\phi_i} \right)} \frac{dx_i}{dz} \quad (90)$$

o integrando entre los límites 1 y 2, se tiene

$$N_i = \frac{-c}{(z_2 - z_1)} \int_{x_{i1}}^{x_{i2}} \frac{dx_i}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{1}{D_{ij}} \left( x_j - x_i \frac{\phi_j}{\phi_i} \right)} \quad (9I)$$

que es la ecuación de flujo de Stefan-Maxwell.

### E) COEFICIENTES DE DIFUSION PROMEDIO EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES:

Como puede observarse los coeficientes de difusión multicomponentes,  $D_{ij}$  ec. (67 y 56), y  $D_{i-m}$  ec. (8I), dependen de las concentraciones  $x_i$  de  $n - 1$  de los componentes presentes en la mezcla y de ahí que de la posición en el sistema, ya que las concentraciones varían en cada punto del sistema, condición para que exista difusión; esto hace que al ser sustituidos dentro de las ecuaciones de flujo se obtenga un conjunto de ecuaciones integrales complejas. Si bien para sistemas de tres componentes las ecuaciones integrales son bastante complejas y los resultados numéricos de estas ecuaciones generalmente solo pueden ser calculados por métodos aproximados y por métodos de prueba y error, siendo muy laboriosos.

Es por esto que Hougén-Watson proponen el uso de coeficientes de difusión promedio o efectivos, usando ellos una media ponderada, posteriormente Wilke bajo ciertas consideraciones obtiene un coeficiente de difusión efectivo a partir de las ecuaciones de Stefan-Maxwell, y por otra parte Stephen A. Shain obtiene una ecuación de flujo considerando que el coeficiente de difusión  $D_{i-m}$  de Stefan-Maxwell es dependiente solo de la concentración del componente referido dentro de la integral de ese término, obteniendo una ecuación en función de una media logarítmica de la concentración y de los coeficientes de difusión binarios, por lo que se obtiene un coeficiente de difusión medio logarítmico. Propuestos dichos coeficientes de difusión promedio para ser usados en la ecuación de flujo de Stefan-Maxwell para sistemas multicomponentes.



COEFICIENTE DE DIFUSION PROMEDIO  $\bar{D}_{i-m}$  EN UN SISTEMA MULTICOMPONENTE PROPUESTO POR HOUGEN-WATSON.

Hougen-Watson proponen una simplificación haciendo uso de un coeficiente de difusión promedio  $\bar{D}_{i-m}$  para la difusión del componente  $i$  respecto a los  $n - 1$  componentes restantes de la mezcla, el cual será usado en lugar de los valores separados de los coeficientes de difusión  $D_{ij}$  del sistema, acordados en la ecuación de Stefan-Maxwell (ec. (78 ó 38)), así;

$$\nabla x_i = \sum_{j=1}^n \frac{1}{c D_{ij}} (x_i N_j - x_j N_i)$$

al se sustituido el coeficiente de difusión promedio se obtendra:

$$\nabla x_i = \frac{1}{c \bar{D}_{i-m}} \sum_{j=1}^n (x_i N_j - x_j N_i) \quad (I.1)$$

donde el coeficiente de difusión promedio Hougen y Watson lo definen como una media ponderada de los valores de los coeficientes de difusión binarios  $D_{ij}$  del componente  $i$  con los componentes  $j$ , - usando valores promedio de la concentración, dado por la siguiente ecuación:

$$\bar{D}_{i-m} = \frac{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \bar{x}_j D_{ij}}{(1 - \bar{x}_i)} \quad (I.2)$$

donde  $\bar{x}_j$  será la fracción mol promedio obtenida como una media aritmética de los valores en las condiciones a la frontera de la - capa de gases donde ocurre la difusión.

Esta simplificación es justificada debido a lo incierto del factor de proporcionalidad y las correspondientes difusividades binarias tomadas en mezclas multicomponentes, dadas por las ecuaciones de Stefan-Maxwell.

Utilizando el coeficiente de difusión promedio en la ecuación - de flujo molar para el componente  $i$ ,  $N_i$ , dado por la ecuación (89) se tiene para un sistema de difusión unidireccional de gases en estado estable;

$$N_i = \frac{-c \bar{D}_{i-m}}{(1 - x_i/\phi_i)} \frac{dx_i}{dz} \quad (I.3)$$

integrando entre los límites a la frontera 1 y 2.

$$N_i = \frac{c \bar{D}_{i-m} \phi_i}{(z_2 - z_1)} \int_{x_{i1}}^{x_{i2}} \frac{d(-x_i/\phi_i)}{(1 - x_i/\phi_i)} = \frac{c \bar{D}_{i-m} \phi_i}{(z_2 - z_1)} \ln \left| \frac{(1 - x_i/\phi_i)_2}{(1 - x_i/\phi_i)_1} \right| \quad (I.4)$$

COEFICIENTE DE DIFUSION EFECTIVO  $D_i^*$  EN UN SISTEMA MULTICOMPONENTE. OBTENIDO POR WILKE.

Wilke obtiene un coeficiente de difusión efectivo para una mezcla de  $n$ -componentes dado para el componente  $i$  respecto a los  $n - 1$  componentes restantes a partir de las ecuaciones de Stefan-Maxwell haciendo uso de una "fracción mol efectiva" para cada componente. Las suposiciones básicas de Wilke son que la composición o "fracción mol de la película efectiva", está basada sobre la "presión parcial efectiva" de los componentes, en vez de su verdadera "presión parcial promedio". Esta "presión parcial efectiva" será supuesta a ser igual al "factor presión parcial de la película" calculado para la difusión de  $i$  a través de cada componente separado, como si  $i$  y el otro componente bajo consideración estuvieran presentes solos en la mezcla; así finalmente la "fracción mol efectiva para cada componente es obtenida en términos de la "presión parcial efectiva", considerando los componentes diferentes a  $i$  como un gas separado.

De la ecuación del coeficiente de difusión efectivo de Stefan-Maxwell en un sistema multicomponente ecuación (88).

$$D_{i-m} = \frac{1}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{1}{D_{ij}} \left( \frac{\phi_j x_j - \phi_i x_i}{\phi_i - x_i} \right)}$$

puede verse como el coeficiente de difusión efectiva del componente  $i$  en la mezcla resultante de las contribuciones hechas por la

difusión del componente  $i$  respecto a cada uno de los  $n - 1$  restantes, es para un componente  $j$  en especial  $1/D_{ij} ((x_j \phi_i - x_i \phi_j) / (\phi_i - x_i))$  donde  $((x_j \phi_i - x_i \phi_j) / (\phi_i - x_i))$  representa la fracción de contribución de  $j$  al flujo total de  $i$ , así  $(x_j \phi_i - x_i \phi_j)$  contribución de  $i$  y  $j$ , puede ser reescrito bajo la suposición de que  $i$  y el otro componente bajo consideración estuvieron presentes solos en la mezcla y por lo tanto para este caso  $N'_i = N_i + N_j$  por lo que la relación de velocidades flujo se tendrá que redefinir de la siguiente manera

$$\text{para } i \quad \phi_{ij} = \frac{N_i}{N_i + N_j} \quad (I.5)$$

$$\text{para } j \quad \phi_{ji} = \frac{N_j}{N_i + N_j} \quad \therefore \quad \phi_{ji} = 1 - \phi_{ij}$$

así bajo la suposición de que  $i$  y  $j$  se encuentran solos en la mezcla  $\phi_i$  deberá ser cambiado por  $\phi_{ij}$ , y  $\phi_j$  por  $\phi_{ji} = 1 - \phi_{ij}$  de tal forma que:

$$(x_i \phi_i - x_i \phi_j) = (x_j \phi_{ij} - x_i (1 - \phi_{ij})) \quad (A)$$

la relación anterior puede ser multiplicada por la presión total del sistema y reacomodada para obtener

$$P(x_j \phi_i - x_i \phi_j) = P(x_i + x_j) \left[ 1 - \frac{x_i / (x_i + x_j)}{\phi_{ij}} \right] \quad (B)$$

y dado que la presión total del sistema se encuentra multiplicado por la fracción de contribución de  $i$  y  $j$ , esto puede ser definido como un factor de presión parcial  $(P_f)_{ij}$  debido a la contribución de  $i$  y  $j$ ; y como dicho factor varía en cada punto dentro del sistema en forma aproximadamente lineal con la concentración  $x_i$  puede ser válido considerar un factor promedio utilizando concentraciones promedio evaluadas como una media aritmética de los valores a la frontera de la película de gases donde ocurre la difusión, por lo tanto;

$$P(x_j \phi_i - x_i \phi_j) = P(\bar{x}_i + \bar{x}_j) \left[ 1 - \frac{\bar{x}_i / (\bar{x}_i + \bar{x}_j)}{\phi_{ij}} \right] = (P_f)_{ij} \quad (C)$$

y definiendo a;

$$\bar{x}_{ij} = \frac{\bar{x}_i}{\bar{x}_i + \bar{x}_j} \quad (I.6)$$

se tiene

$$(P_f)_{ij} = P(\bar{x}_i + \bar{x}_j) \left[ 1 - \frac{\bar{x}_{ij}}{\phi_{ij}} \right] \quad (I.7)$$

y  $\sum_j (P_f)_{ij}$  representará la contribución total que será

$$\sum_{k=1}^n (P_f)_{ik} = \sum_{k=1}^n P(x_k \phi_i - x_i \phi_k) \quad (D)$$

desarrollando la ecuación anterior se llega a  $\sum_k (P_f)_{ik} = P(\phi_i - x_i)$  y

$$\text{como } \sum_{k \neq i} (P_f)_{ik} = \sum_k (P_f)_{ik} \quad \therefore \sum_{k=1, k \neq i}^n (P_f)_{ik} = \sum_{k=1, k \neq i}^n (P_f)_{ik} = P(\phi_i - x_i) \quad (F)$$

La fracción mol efectiva contribución de j en la difusión de i (denotada por  $x_j''$ ) estará dada por la contribución de i y j, "factor presión parcial" dividido entre la contribución total, por lo tanto

$$x_j'' = \frac{(P_f)_{ij}}{\sum_{k=1, k \neq i}^n (P_f)_{ik}} \quad (I.8)$$

sustituyendo los valores de cada uno, ecuación (C) y (F) se obtiene:

$$x_j'' = \frac{P(x_j \phi_i - x_i \phi_j)}{P(\phi_i - x_i)} = \left( \frac{x_j \phi_i - x_i \phi_j}{\phi_i - x_i} \right)$$

sustituyendo esta última ecuación en la ecuación del coeficiente de difusión efectivo de Stefan-Maxwell para sistemas multicomponentes (ec. 88) se tiene

$$D_i'' = \frac{1}{\sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{x_j''}{D_{ij}}} \quad (I.9)$$

El conjunto de ecuaciones (I.5) a (I.9) obtenidas por Wilke junto con la ecuación (I.4) puede ser usado para calcular los coeficientes de difusión efectivos  $D_i''$ , las relaciones de flujos de difusión  $\phi_i$  y por lo tanto los flujos de difusión  $N_i$  por el método

de prueba y error, conociendo las fracciones mol en las condiciones en la frontera o extremas, los coeficientes de difusión binarios y la presión del sistema.

Sustituyendo cada término de la ecuación (I.5) a (I.7) en la ecuación (I.8) y (I.9) y simplificando se llega finalmente a la siguiente ecuación

$$D_i'' = \frac{1 - \bar{x}_i/\phi_i}{\sum_{j=1}^n \frac{1}{D_{ij}} (\bar{x}_j - \bar{x}_i \phi_j/\phi_i)} \quad (I.10)$$

y debido a que  $D_i''$  es constante al ser sustituido en la ecuación de flujo de Stefan-Maxwell para un estado estable y difusión unidireccional se llega a una ecuación idéntica a (I.4).

COEFICIENTE DE DIFUSION PROMEDIO "MEDIA LOGARITMICA"  $(D_{i-m})_{lm}$  EN UN SISTEMA MULTICOMPONENTE. OBTENIDO POR STEPHEN A. SHAIN.

La ecuación de flujo molar  $N_i$  para una mezcla multicomponente de gases ideales en un estado estable esta dada por la ecuación - (89), y para un sistema con flujo unidireccional ésta queda como;

$$N_i = \frac{-c D_{i-m}}{(1 - x_i/\phi_i)} \frac{dx_i}{dz} \quad (I.11)$$

y en lugar de  $D_{i-m}$  puede ser utilizado un coeficiente de difusión - promedio constante e integrar esta ecuación entre los límites a - condiciones a la frontera, obteniéndose finalmente una ecuación - igual a la ec. (I.4), la cual también puede ser escrita usando una media logarítmica definida como:

$$(1 - x_i/\phi_i)_{lm} = \frac{(1 - x_i/\phi_i)_2 - (1 - x_i/\phi_i)_1}{\ln \left| \frac{(1 - x_i/\phi_i)_2}{(1 - x_i/\phi_i)_1} \right|} \quad (I.11')$$

sustituyendo en la ecuación (I.4) se obtiene:

$$N_i = \frac{c \bar{D}_{i-m}}{(z_2 - z_1)} \frac{x_{i_1} - x_{i_2}}{(1 - x_i/\phi_i)_{i,m}} \quad (I.12)$$

donde, como se puede observar en la ecuación de definición de la media logarítmica, en algunos casos el término  $((1 - x_i/\phi_i)_2 / (1 - x_i/\phi_i)_1)$  puede dar un valor negativo y por lo tanto el logaritmo estar inde-terminado, esto se debe a que tanto  $x_i$ , como  $\phi_i$  siempre tendrán valores comprendidos entre cero y uno y por lo tanto en un momento determinado  $x_i$  puede ser mayor que  $\phi_i$  y de ahí que pueda dar valores negativos, en este caso la media logarítmica tendrá que ser redefinida; por lo que los valores de flujo obtenidos no serán muy aceptables, presentando inconvenientes el uso de ésta ecuación. Es por esto que Stephen-Snain propone el uso de otra ecuación de flujo para  $N_i$  integrando la ecuación (I.11) con el coeficiente de difusión efectivo de Stefan-Maxwell en vez de usar un coeficiente de difusión promedio, obteniendo así una solución aproximada.

La ecuación de flujo con el coeficiente de difusión efectivo de Stefan-Maxwell ecuación (90) para difusión unidireccional e integrando entre los límites 1 y 2 será (ec. 91).

$$N_i = \frac{-c}{(z_2 - z_1)} \int_{x_{i_1}}^{x_{i_2}} \frac{dx_i}{\left[ \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{1}{D_{ij}} (x_j - x_i \phi_j / \phi_i) \right]} \quad (I.13)$$

donde el denominador puede ser reacomodado haciendo uso de la siguiente relación

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j}{D_{ij}} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i, s}}^n \frac{x_j}{D_{ij}} + \frac{x_s}{D_{is}}$$

además

$$x_s = 1 - x_i - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i, s}}^n x_j$$

donde s puede ser cualquier componente diferente de i, y al sustituir en la ecuación anterior se tiene:

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j}{D_{ij}} = \left[ \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i, s}}^n x_j \left( \frac{1}{D_{ij}} - \frac{1}{D_{is}} \right) \right] + \frac{1}{D_{is}} - \frac{x_i}{D_{is}}$$

y por lo tanto se tendrá

(I.14)

$$\left| \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n (x_j - x_i \phi_j / \phi_i) \frac{1}{D_{ij}} \right| = \frac{1}{D_{is}} - x_i \left( \frac{1}{D_{is}} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{\phi_j}{\phi_i D_{ij}} \right) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i, s}}^n x_j \left( \frac{1}{D_{ij}} - \frac{1}{D_{is}} \right)$$

donde puede verse que para un sistema de dos componentes, el último término es cero y por tanto, es una expresión lineal de  $x_i$ ; para sistemas de más de dos componentes se puede ver, escogiendo un valor intermedio de  $x_i$ , que el último término de esa misma ecuación tendrá algunos valores positivos opuestos a otros negativos tendiéndose a cancelarse. Por lo que tiende a ser una ecuación lineal de  $x_i$ ; si bien en algunos casos éste último término no se cancelara pero, los valores de  $x_j$  son usualmente conocidos en las condiciones finales del intervalo de la integración por lo que el último término puede considerarse a ser aproximadamente lineal en  $x_i$  y por tanto toda la ecuación (I.14) será aproximadamente lineal con  $x_i$ . Haciendo éstas consideraciones se puede obtener una integración aproximada de la ecuación de flujo  $N_i$  ec. (I.13), la cual será:

$$N_i \cong \frac{c}{(z_2 - z_1)} \frac{(x_{i1} - x_{i2})}{\left[ \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n (x_j - x_i \phi_j / \phi_i) \frac{1}{D_{ij}} \right]_{l_m}} \quad (I.15)$$

que comparando con la ecuación (I.12) se obtiene una ecuación para el coeficiente de difusión promedio como una media logarítmica

$$\bar{D}_{i-m} = \frac{[(1 - x_i / \phi_i)]_{l_m}}{\left[ \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n (x_j - x_i \phi_j / \phi_i) \frac{1}{D_{ij}} \right]_{l_m}} = (D_{i-m})_{l_m} \quad (I.16)$$

Si bien el término del numerador en un momento dado puede estar no determinado por dar valor negativo dentro del término que se obtiene logaritmo, como es el caso en que  $\phi_i < x_i$ , al ser sustituido el coeficiente de difusión en la ecuación de flujo, éste término se simplifica.

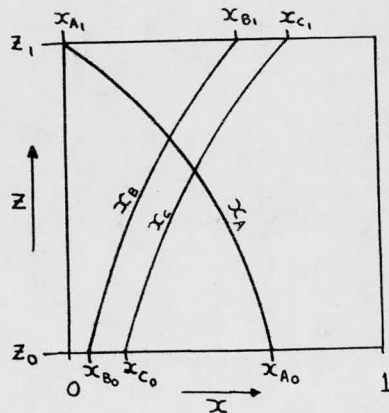
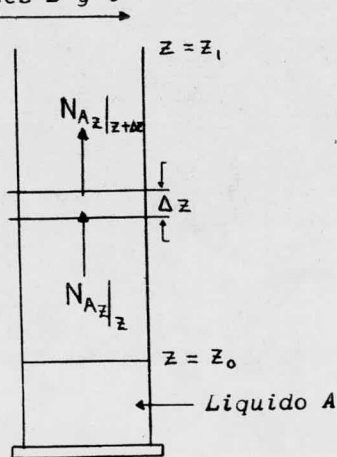
F) DIFUSION DE UN GAS "A" A TRAVES DE UNA PELICULA DE GASES ESTANCADOS "B" Y "C" DE COMPOSICION CONOCIDA.

Uno de los métodos más usados para medir experimentalmente coeficientes de difusión binarios, es por observación de la velocidad de evaporación de un líquido A contenido en un tubo o celda conocido con el nombre de celda de Arnold, parcialmente lleno y conteniendo una capa de gas B estancado, donde en la parte superior de la celda se hace pasar transversalmente una corriente de gas B o una mezcla de gases A y B de concentraciones conocidas, de igual forma se puede llevar a cabo para un sistema de tres o más componentes donde uno es el gas que se difunde a través de los gases estancados.

ESTADO ESTABLE.

Considerando un sistema de difusión unidireccional en estado estable y donde el gas A es el líquido que se evapora en una capa de gases B y C estancados, como se muestra en la figura, llevado a cabo a una presión y temperatura constante, y los gases B y C son insolubles en el líquido A, o con una solubilidad tan pequeña que puede ser despreciada, en el cual no ocurre ninguna reacción química entre los componentes de la mezcla, y por algún mecanismo el nivel del líquido es mantenido en el mismo sitio:  $z = z_0$ .

Gases B y C





la concentración del gas A en  $z=z_0$ ,  $x_{A_0}$  será la concentración dada en el equilibrio en la interfase gas-líquido obtenida por la presión del vapor del gas A entre la presión total del sistema, por lo que

$$x_{A_0} = \frac{P_A^0(T)}{P}$$

como puede verse en la figura en la parte superior de la celda  $z=z_1$ , pasará una corriente gaseosa de los componentes B y C de concentraciones conocidas  $x_{B_1}$  y  $x_{C_1}$ ; además como ésta corriente se lleva todas las moléculas de A que han alcanzado llegar a  $z=z_1$ , se tendrá que en este punto  $z_1$  la concentración de A será igual a cero

$$x_{A_1} = 0$$

La ecuación de flujo de difusión de A en la celda, utilizando un coeficiente de difusión efectivo constante estará dado por la ecuación (89), en donde como  $N_B=0$  y  $N_C=0$ , por lo tanto  $N_t=N_A$  y  $\phi_A=1$  así:

$$N_A = \frac{-c D_{A-m}}{1-x_A} \frac{dx_A}{dz}$$

integrando entre los límites

$$N_A \int_{z_0}^{z_1} dz = -c D_{A-m} \int_{x_{A_0}}^{x_{A_1}} \frac{dx_A}{1-x_A}$$

$$N_A = \frac{c D_{A-m}}{(z_1-z_0)} \ln \left| \frac{1-x_{A_1}}{1-x_{A_0}} \right| \quad (2.1)$$

Un balance de masa se puede establecer considerando la ley de conservación de la materia, establecida para el componente A como:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{masa de A} \\ \text{entrando} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{masa de A} \\ \text{saliendo} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{velocidad de producción} \\ \text{de masa de A por} \\ \text{reacción química homogénea} \end{array} \right\} = 0$$

de igual forma se puede establecer en función de moles, dividiendo entre el peso molecular toda la ecuación anterior. El último término de esta ecuación es cero ya que no hay reacción química. La velocidad mol de A estará dada por  $S N_{A_z}$  donde  $S$  es el área de sección transversal de la celda, así un balance en una altura incremental de la columna igual a  $\Delta z$  será:

$$S N_{A_z} \Big|_z - S N_{A_z} \Big|_{z+\Delta z} = 0 \quad (2.2)$$

dividiendo por el volumen tomado para el balance de masa  $S \Delta z$ , y tomando el límite cuando  $\Delta z$  se aproxima a cero, se obtiene

$$- \frac{d(N_{A_z})}{dz} = 0 \quad (2.3)$$

#### PERFILES DE CONCENTRACION.

Los gradientes de concentración para los componentes A, B y C pueden ser establecidos a partir de la ecuación de Stefan-Maxwell en función de los flujos de difusión y los coeficientes de difusión binarios (ec. 78), así para  $N_A \neq 0$ ,  $N_B = 0$  y  $N_C = 0$

$$- \nabla x_i = \sum_{j \neq i} \frac{1}{D_{ij}} (x_j N_i - x_i N_j)$$

$$- \frac{dx_A}{dz} = \frac{x_B N_A - x_A N_B}{c D_{AB}} + \frac{x_C N_A - x_A N_C}{c D_{AC}} = N_A \left( \frac{x_B}{c D_{AB}} + \frac{x_C}{c D_{AC}} \right) \quad (2.4)$$

$$- \frac{dx_B}{dz} = \frac{x_A N_B - x_B N_A}{c D_{AB}} + \frac{x_C N_B - x_B N_C}{c D_{BC}} = - \frac{N_A x_B}{c D_{AB}} \quad (2.5)$$

$$- \frac{dx_C}{dz} = \frac{x_A N_C - x_C N_A}{c D_{AC}} + \frac{x_B N_C - x_C N_B}{c D_{BC}} = - \frac{N_A x_C}{c D_{AC}} \quad (2.6)$$

introduciendo un espesor de capa  $\delta$  y una altura reducida  $\zeta$  donde

$$\zeta = \frac{z - z_0}{z_1 - z_0} = \frac{z}{\delta} \quad \therefore \quad \delta d\zeta = dz$$

así:

$$\text{para } x_B \quad \frac{N_A}{\delta} = \frac{c D_{AB}}{\delta^2 x_B} \frac{dx_B}{d\xi} \quad (2.7)$$

$$\text{para } x_C \quad \frac{N_A}{\delta} = \frac{c D_{AC}}{\delta^2 x_C} \frac{dx_C}{d\xi} \quad (2.8)$$

sustituyendo en la ecuación (2.3)

$$- \frac{d}{d\xi} \left( \frac{N_{Az}}{\delta} \right) = 0 \quad (2.9)$$

se tiene para  $x_B$

$$- \frac{d}{d\xi} \left( \frac{c D_{AB}}{\delta^2 x_B} \frac{dx_B}{d\xi} \right) = 0 \quad (2.10)$$

como para mezclas de gases ideales a una presión y temperatura constante, la concentración  $c$  es constante y  $D_{AB}$  es muy cercanamente independiente de la concentración por lo que se considera también constante, por lo tanto,

$$\frac{d}{d\xi} \left( -\frac{1}{x_B} \frac{dx_B}{d\xi} \right) = 0 \quad (2.11)$$

integrando con respecto a  $\xi$  dos veces, dará

$$\begin{aligned} \frac{1}{x_B} \frac{dx_B}{d\xi} &= C_1 \\ \ln x_B &= C_1 \xi + C_2 \end{aligned} \quad (2.12)$$

y para las condiciones a la frontera

$$\text{c.f. 1} \quad \left. \begin{array}{l} \xi = 0 \\ x_A = x_{A_0} \\ x_B = x_{B_0} \\ x_C = x_{C_0} \end{array} \right\} \quad \ln x_{B_0} = 0 + C_2 \quad (2.13)$$

$$\text{c.f. 2} \quad \left. \begin{array}{l} \xi = 1 \\ x_A = x_{A_\delta} \\ x_B = x_{B_\delta} \\ x_C = x_{C_\delta} \end{array} \right\} \quad \ln x_{B_\delta} = C_1 + C_2 \quad (2.14)$$

resolviendo éste sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, se encuentran los valores de  $C_1$  y  $C_2$  que al sustituir en la ecuación

(2.12) se obtiene

$$x_B = x_{B_0} \left( \frac{x_{B\delta}}{x_{B_0}} \right)^{\frac{1}{5}} \quad (2.15)$$

de forma similar se obtiene

$$x_C = x_{C_0} \left( \frac{x_{C\delta}}{x_{C_0}} \right)^{\frac{1}{5}} \quad (2.16)$$

Estas dos últimas ecuaciones nos muestran los perfiles de concentración para  $x_B$  y  $x_C$ , y por lo tanto también para  $x_A$  ya que  $\sum x_i = 1$  y así:  $x_A = 1 - (x_B + x_C)$ , conociendo las concentraciones en la frontera.

Para el caso de la celda de difusión las concentraciones en la parte superior de la celda son conocidas, ya que son las de la corriente de gases que pasa transversalmente, libres de A (ya que  $x_{A\delta} = 0$ ) dadas como:  $x_{B\delta} = x_B^0$  y  $x_{C\delta} = x_C^0$  donde:

$$x_B^0 + x_C^0 = 1 \quad (2.17)$$

y en la parte inferior de la celda solo se conoce la concentración de  $x_{A_0}$ , pero  $x_{B_0}$  y  $x_{C_0}$  pueden calcularse haciendo uso de una base libre de A, así

$$x_{B_0} + x_{C_0} = 1 - x_{A_0}$$

dividiendo toda la ecuación por  $(1 - x_{A_0})$  se tiene

$$\frac{x_{B_0}}{1 - x_{A_0}} + \frac{x_{C_0}}{1 - x_{A_0}} = 1 \quad (2.18)$$

la cual puede ser comparada con la ecuación (2.17), y por lo tanto

$$x_B^0 = \frac{x_{B_0}}{1 - x_{A_0}} \quad ; \quad x_{B_0} = x_B^0 (1 - x_{A_0}) \quad (2.19)$$

$$x_C^0 = \frac{x_{C_0}}{1 - x_{A_0}} \quad ; \quad x_{C_0} = x_C^0 (1 - x_{A_0}) \quad (2.20)$$

Hsu-Bird presentaron una expresión para el cálculo de  $N_A$  en un sistema de difusión de A a través de una película de gas estancado de B y C de composición conocida, en términos de  $x_{A_0}$ ,  $x_{A\delta}$ ,  $x_B^0$  y de una relación de los coeficientes de difusión binarios  $r = \frac{D_{AB}}{D_{AC}}$

desarrollado de la siguiente manera:

La ecuación de concentración de B en base libre de A (ec. 2.19) también puede escribirse para cualquier punto de la trayectoria de difusión, como:

$$x_B^0 = \frac{x_B}{(x_B + x_C)} = \frac{x_B dz}{(x_B + x_C) dz}$$

integrando entre los límites  $z=0$  a  $z=\delta$

$$x_B^0 = \frac{\int_0^\delta x_B dz}{\int_0^\delta (x_B + x_C) dz} \quad (2.21)$$

Por otra parte la ecuación de los perfiles de concentración de B (ec. 2.15), puede ser reacomodada para obtener las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} x_B = x_{B_0} \left( \frac{x_{B\delta}}{x_{B_0}} \right)^\xi &= x_{B_0} \left( \frac{x_{C\delta} x_{B_0} - x_{C_0} x_{B\delta}}{x_{C\delta} x_{B_0} - x_{C_0} x_{B\delta}} \right) \left( \frac{x_{B\delta}}{x_{B_0}} \right)^\xi \\ &= x_{B_0} \left( \frac{x_{C\delta} (1 - x_{A_0} - x_{C_0}) - x_{C_0} (1 - x_{A\delta} - x_{C\delta})}{x_{C\delta} x_{B_0} - x_{C_0} x_{B\delta}} \right) \left( \frac{x_{B\delta}}{x_{B_0}} \right)^\xi \end{aligned}$$

$$x_B = \frac{\left( \frac{x_{C\delta}}{x_{C_0}} \right) (1 - x_{A_0}) - (1 - x_{A\delta})}{\frac{x_{C\delta}}{x_{C_0}} - \frac{x_{B\delta}}{x_{B_0}}} \left( \frac{x_{B\delta}}{x_{B_0}} \right)^\xi \quad (2.22)$$

Además, por otro lado, las ecuaciones (2.7) y (2.8) pueden ser integradas en las condiciones la frontera, así se tiene introduciendo una función  $v_{ij}$ , como:

$$v_{ij} = \frac{N_i \delta}{c D_{ij}} \quad (2.23)$$

y

$$\alpha_{ij} = e^{v_{ij}} \quad (2.24)$$

por lo tanto:

$$\int_{x_{B_0}}^{x_{B\delta}} \frac{dx_B}{x_B} = \int_0^1 v_{AB} d\xi$$

se tiene

$$\frac{x_{B\delta}}{x_{B0}} = e^{\gamma_{AB}} \quad (2.25)$$

$$\frac{x_{B\delta}}{x_{B0}} = \alpha_{AB} \quad (2.26)$$

en forma similar

$$\frac{x_{C\delta}}{x_{C0}} = \alpha_{AC} \quad (2.27)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.26) y (2.27) en (2.22), se obtiene

$$x_B = \left[ \frac{(1-x_{A0})\alpha_{AC} - (1-x_{A\delta})}{\alpha_{AC} - \alpha_{AB}} \right] (\alpha_{AB})^{\xi} \quad (2.28)$$

de la misma forma se llega a

$$x_C = \left[ \frac{(1-x_{A0})\alpha_{AB} - (1-x_{A\delta})}{\alpha_{AB} - \alpha_{AC}} \right] (\alpha_{AC})^{\xi} \quad (2.29)$$

sustituyendo las ecuaciones (2.28) y (2.29) en la ecuación (2.21) integrando y acomodando se llega a:

$$x_B^0 = \left[ 1 - \frac{1}{r} \left( \frac{\alpha_{AB}^r - 1}{\alpha_{AB}^r - Q} \right) \left( \frac{\alpha_{AB} - Q}{\alpha_{AB} - 1} \right) \right]^{-1} \quad (2.30)$$

en donde

$$Q = \frac{1-x_{A\delta}}{1-x_{A0}}$$

$$r = D_{AB}/D_{AC}$$

$$\alpha_{AB} = e^{[N_{A\delta}/cD_{AB}]}$$

Conociendo  $Q$ ,  $r$ , y  $x_B^0$  se puede calcular  $\alpha_{AB}$  y por lo tanto conocer  $N_A$ , ésta ecuación (2.30) a sido calculada para un rango de:

$$Q = 1.2 \quad \text{a} \quad 80$$

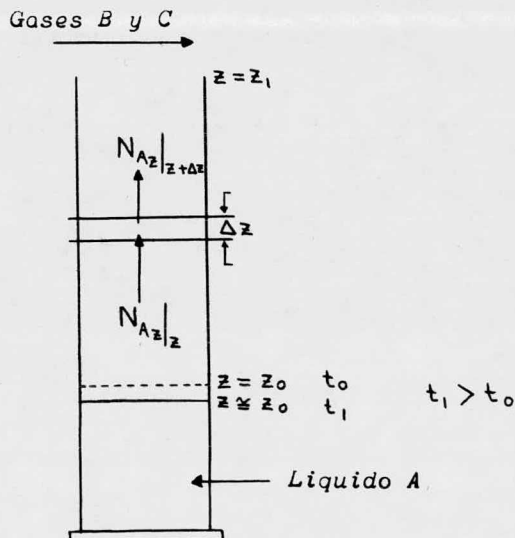
$$r = 0.10 \quad \text{a} \quad 0.95 \quad (\text{con intervalos de } 0.10 \quad \text{a} \quad 0.90)$$

$$x_0 = 0.00 \quad \text{a} \quad 1.00 \quad (\text{con intervalos de } 0.05)$$

en una computadora y presentados los resultados en forma gráfica y en forma tabular por Hsu-Bird.

#### ESTADO SEUDO-ESTABLE.

Cuando una de las fronteras puede moverse con el tiempo, entonces se tendrá un estado pseudo-estable. Si dentro de la celda se deja libremente que la frontera en la interfase líquido-gas se desplace conforme se evapora el líquido, por lo que entonces la trayectoria de la difusión aumentará una pequeña cantidad sobre un largo período de tiempo, se tendrá entonces un modelo de difusión estado pseudo-estable, como se muestra en la figura.



Considerando esto, en cualquier instante dentro del período de tiempo, el flujo molar en la fase gaseosa puede ser evaluada (ec. 2.1) , como

$$N_{Az} = \frac{c D_{A-m}}{z_1 - z_0} \ln \left| \frac{1 - x_{A1}}{1 - x_{A0}} \right| \quad (2.31)$$

donde  $z = z_1 - z_0$  , es la longitud de la trayectoria de la difusión en el tiempo  $t$ .

La velocidad de transferencia de masa en la interfase líquido-gas, para éste sistema podrá relacionarse con la velocidad con que el líquido A se evapora, dado por la ecuación:

$$N_{Az} = C_{AL} \frac{dz}{dt} \quad (2.32)$$

donde  $C_{AL}$  es la densidad molar de A en la fase líquida, igualando la ecuación anterior a la ecuación (2.31) y haciendo  $z = z_1 - z_0$

$$C_{AL} \frac{dz}{dt} = \frac{c D_{A-m}}{z} \ln \left| \frac{1 - x_{A1}}{1 - x_{A0}} \right|$$

integrando para un tiempo  $t=0$  y  $t=t$  , y de  $z=z_{t0}$  a  $z=z_t$

$$\int_{t=0}^t dt = \frac{C_{AL}}{c D_{A-m} \ln \left| \frac{1 - x_{A1}}{1 - x_{A0}} \right|} \int_{z_{t0}}^{z_t} z dz$$

$$t = \frac{C_{AL}}{c D_{A-m} \ln \left| \frac{1 - x_{A1}}{1 - x_{A0}} \right|} \left( \frac{z_t^2 - z_{t0}^2}{2} \right)$$

despejando  $D_{A-m}$  se tiene:

$$D_{A-m} = \frac{C_{AL}}{c \ln \left| \frac{1 - x_{A1}}{1 - x_{A0}} \right|} \left( \frac{z_t^2 - z_{t0}^2}{2t} \right) \quad (2.33)$$

es la ecuación del coeficiente de difusión en una celda de Arnold con



estado pseudo-estable evaluados a partir de los datos experimentales obtenidos de la celda.

g) ECUACIONES DE FLUJO MOLAR  $N_A$  RESPECTO A EJES ESTACIONARIOS PARA UN SISTEMA DE TRES COMPONENTES, DONDE A SE DIFUNDE A TRAVES DE UNA MEZCLA DE GASES B Y C ESTANCADOS. A PARTIR DE LAS ECUACIONES DE FLUJO PARA SISTEMAS MULTICOMPONENTES.

ECUACION DE CURTISS-HIRSCHFELDER.

Para un sistema multicomponente la ecuación de flujo masa respecto a la velocidad masa promedio  $\dot{j}_i$ , ecuación de Curtiss-Hirschfelder (ec. 49), es:

$$\dot{j}_i = \frac{c^2}{\rho} \sum_{j=1}^n M_i M_j D_{ij} \nabla x_j$$

o para velocidad molar  $J_i$

$$J_i = \frac{c^2}{\rho} \sum_{j=1}^n M_j D_{ij} \nabla x_j$$

Así, para un sistema de tres componentes A, B y C de gases ideales con flujo unidireccional en estado estable, será:

$$J_A = \frac{c M_B}{M} D_{AB} \frac{dx_B}{dz} + \frac{c M_C}{M} D_{AC} \frac{dx_C}{dz} \quad (2.34)$$

donde:  $M = x_A M_A + x_B M_B + x_C M_C$  , y  $c = \frac{P}{RT}$

por otra parte

$$J_A = c_A (v_A - v) = N_A - \frac{c_A}{\rho} (n_A + n_B + n_C)$$

considerando que B y C están estancados respecto a los ejes estacionarios  $v_B=0$ ,  $v_C=0$  y por lo tanto  $n_B=0$  y  $n_C=0$

$$J_A = N_A - \frac{c_A n_A}{\rho} = N_A \left( 1 - \frac{M_A x_A}{M} \right)$$

sustituyendo en la ecuación (2.34) y reacomodando

$$N_A = \left[ \frac{c M_B D_{AB}}{M - x_A M_A} \right] \frac{dx_B}{dz} + \left[ \frac{c M_C D_{AC}}{M - x_A M_A} \right] \frac{dx_C}{dz} \quad (2.35)$$

$$N_A \int_{z_0}^{z_1} dz = \int_{x_{B_0}}^{x_{B_1}} \left[ \frac{c M_B D_{AB}}{M - x_A M_A} \right] dx_B + \int_{x_{C_0}}^{x_{C_1}} \left[ \frac{c M_C D_{AC}}{M - x_A M_A} \right] dx_C \quad (2.36)$$

de ec.(73):

$$D_{AB} = D_{AB} \left\{ 1 + \frac{x_C \left[ \left( \frac{M_C}{M_B} \right) D_{AC} - D_{AB} \right]}{x_A D_{BC} + x_B D_{AC} + x_C D_{AB}} \right\}$$

$$D_{AC} = D_{AC} \left\{ 1 + \frac{x_B \left[ \left( \frac{M_B}{M_C} \right) D_{AB} - D_{AC} \right]}{x_A D_{BC} + x_B D_{AC} + x_C D_{AB}} \right\}$$

como puede verse el factor contenido dentro de los paréntesis cuadrados de la ecuación (2.35) será una función únicamente de  $x_B$  y  $x_C$  ya que los demás valores son constantes y pueden ser evaluados de los datos del sistema y  $x_A = 1 - (x_B + x_C)$  quedando una ecuación integrable de la forma

$$N_A = X \frac{dx_B}{dz} + Y \frac{dx_C}{dz}$$

donde

$$X = f(x_B, x_C)$$

$$Y = f(x_B, x_C)$$

y de ahí que la ecuación (2.36) pueda integrarse por un método aproximado de integración, conociendo los perfiles de concentración a lo largo de la trayectoria de difusión.

### ECUACION DE STEFAN-MAXWELL.

Para un sistema de gases ideales de tres componentes con B y C estancados:

$$\phi_A = 1, \quad \phi_B = 0 \quad \text{y} \quad \phi_C = 0$$

así la ecuación del coeficiente de difusión efectivo estará dado por la ecuación (82), quedando para este sistema como:

$$D_{A-m} = \frac{1 - x_A}{\frac{x_B}{D_{AB}} + \frac{x_C}{D_{AC}}} \quad (2.37)$$

o utilizando la fracción mol  $x_B^0$  y  $x_C^0$  libre del componente A

$$D_{A-m} = \frac{1}{\frac{x_B^0}{D_{AB}} + \frac{x_C^0}{D_{AC}}} \quad (2.38)$$

donde puede observarse como el coeficiente de difusión es constante y por lo tanto puede ser sacado de la integral para obtener la siguiente ecuación de flujo (de ecuación (89))

$$N_A = \frac{-c D_{A-m}}{1 - x_A} \frac{d x_A}{d z}$$

integrando entre los límites

$$N_A = \frac{c D_{A-m}}{(z_1 - z_0)} \ln \left| \frac{1 - x_{A1}}{1 - x_{A0}} \right| \quad (2.39)$$

donde  $D_{A-m}$  está dado por la ecuación (2.38).

En igual forma se puede obtener usando los diferentes coeficientes de difusión promedio. Así:

### ECUACION DE HOUGEN-WATSON:

De la ecuación (I.4) se tiene:

$$N_A = \frac{c \bar{D}_{A-m}}{(z_1 - z_0)} \ln \left| \frac{1 - x_{A1}}{1 - x_{A0}} \right| \quad (2.40)$$

donde  $\bar{D}_{A-m}$  esta dado por la ecuación (I.2)

$$D_{A-m} = \frac{\bar{x}_B D_{AB} + \bar{x}_C D_{AC}}{1 - x_A} \quad (2.41)$$

y las  $\bar{x}_i$  son evaluadas como una media aritmética de los valores a la frontera de la capa de gases donde ocurre la difusión; así, para  $\bar{x}_A$  se tiene:

$$\bar{x}_A = \frac{x_{A0} + x_{A1}}{2}$$

### ECUACION DE WILKE:

El coeficiente de difusión efectivo de Wilke esta dado por la ecuación (I.10), donde para un sistema de tres componentes se tiene

$$D_A'' = \frac{1}{\frac{(\bar{x}_B / (1 - \bar{x}_A))}{D_{AB}} + \frac{(\bar{x}_C / (1 - \bar{x}_A))}{D_{AC}}} \quad (2.42)$$

y para sistemas donde A se difunde en una capa estancada de gases B y C,

$$x_B^o = \frac{x_B}{1 - x_A} = \frac{\bar{x}_B}{1 - \bar{x}_A}$$
$$x_C^o = \frac{x_C}{1 - x_A} = \frac{\bar{x}_C}{1 - \bar{x}_A}$$

por lo tanto  $D_A''$  es igual a  $D_{A-m}$  (ecuación (2.38)); y  $N_A$  de la ecuación de Wilke es igual a la ecuación (2.39):

$$N_A = \frac{c D_{A-m}}{(z_1 - z_0)} \ln \left| \frac{1 - x_{A1}}{1 - x_{A0}} \right|$$

ECUACION DE STEPHEN A. SHAIN:

De la ecuación (I.15) se tiene:

$$N_A = \frac{c (x_{A_0} - x_{A_1})}{(z_1 - z_0) \left[ \frac{x_B}{D_{AB}} + \frac{x_C}{D_{AC}} \right]_{l_m}} \quad (2.43)$$

donde

$$\left[ \frac{x_B}{D_{AB}} + \frac{x_C}{D_{AC}} \right]_{l_m} = \frac{\left[ \frac{x_{B_0}}{D_{AB}} + \frac{x_{C_0}}{D_{AC}} \right] - \left[ \frac{x_{B_1}}{D_{AB}} + \frac{x_{C_1}}{D_{AC}} \right]}{\ln \left[ \frac{\left[ \frac{x_{B_0}}{D_{AB}} + \frac{x_{C_0}}{D_{AC}} \right]}{\left[ \frac{x_{B_1}}{D_{AB}} + \frac{x_{C_1}}{D_{AC}} \right]} \right]} \quad (2.44)$$

## II.- PARTE EXPERIMENTAL: DESCRIPCION DEL EQUIPO Y TECNICA

### A) DESCRIPCION DEL EQUIPO.

La obtención experimental de los coeficientes de difusión tanto binarios como ternarios se llevó a cabo en una celda de difusión tipo celda de Arnold, diseñado en el Laboratorio de Ingeniería Química en base a experiencias anteriores.

#### CELDA DE DIFUSION.

Esta celda en forma de U, mostrada en la figura II-I tiene de un lado un tubo capilar de 15 cm de longitud y 2 mm de diámetro interno, con una sección de 10 cm graduada en milímetros, la sección graduada comienza a 2.5 cm del tope del tubo, éste tubo capilar se encuentra envuelto por un tubo mayor de 2 cm de diámetro, con dos conexiones, una en la parte superior y otra en la parte inferior, por donde se hace pasar agua a una temperatura determinada, con el fin de mantener ésta parte de la celda a la temperatura de operación fija, deseada para la experiencia. La parte superior del tubo capilar lleva un tubo transversal por donde se hace pasar una corriente gaseosa, y en la parte inferior una llave de paso. Del otro lado de la celda lleva un tubo terminando en forma de embudo para cargar el líquido al que se le va a determinar el coeficiente de difusión al evaporarse.

#### CONTROL DE TEMPERATURA. BAÑO COLORA.

El agua requerida en la celda para mantener la temperatura constante fue suministrada por un baño colora de 15 litros de capacidad que por medio de una bomba la manda al tubo envolvente de la celda, regresando al baño para recircularse otra vez, bombeando el agua a 9.5 litros por minuto. La temperatura del agua del baño se mantiene a la temperatura de operación fijada con una aproximación de  $\pm 0.01$  °C por medio de un control sensitivo de expansión de mercurio, el cual interrumpe o conecta (según se requiera) un calen-

tador de resistencias eléctricas de 500, 1000 ó 1500 Watts, fijado de antemano, que se encuentra sumergida en el agua del baño.

La corriente de gases que se hace pasar en la parte superior de la celda es llevada a la temperatura de operación de la celda ha ciéndola pasar antes por un serpentín del baño colora que se en cuenta sumergido en el agua del baño.

#### SUMINISTRO DE GASES. CILINDROS O COMPRESORA.

Los gases puros o las mezclas de gases utilizados, fueron sumi nistrados en cilindros con capacidad para seis metros cúbicos de gas a condiciones estándar, estando inicialmente a una presión má xima de 80 Kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente. La corriente de gases se contro ló conectando al cilindro una válvula reguladora provista de dos manómetros, uno para indicar la presión del gas contenido en el ci lindro y el otro para la presión de trabajo, pero debido a que la presión manométrica de trabajo era mucho muy pequeña, no se alcan z aba a registrar en este segundo manómetro, por lo que se tuvo que usar un manómetro en forma de U utilizando agua como líquido indi cador en vez de mercurio, colocando este manómetro a la salida de la celda de difusión. Los gases al salir de los tanques y pasar por el regulador de flujo se llevan después al serpentín del baño para alcanzar la temperatura de operación y de ahí a la celda de difusión.

En el caso de uso de aire éste se suministra por medio de una compresora, tomando el aire de la atmósfera el cual después de sa lir de la compresora es pasado a través de un tubo provisto de un medio poroso en los extremos (capas de algodón), y cargado de clo ru ro de calcio, con el fin de eliminar el polvo y la humedad que lleva el aire, pasándose después al serpentín del baño colora para alcanzar la temperatura de operación de la experiencia y de ahí a la celda de difusión.

### MEDIDOR DE PRESION DEL SISTEMA.

Para medir la presión manométrica del sistema, se conectó a la salida de la celda de difusión un manómetro en U provisto de agua como líquido indicador, en vez de mercurio, para obtener una diferencia de niveles mayor, y por lo tanto, mas exacta en su lectura; se coloco después de la celda y no antes para evitar que el agua indicadora humedeciera la corriente de gases, por difusión del agua en la corriente gaseosa.

### MEDIDOR DE FLUJO PARA LA CORRIENTE GASEOSA.

Se utilizó un medidor de orificio para la corriente de gases, conectado después del manómetro en U, utilizando como líquido indicador de la presión, agua, ya que el gasto fué muy pequeño; de aproximadamente  $23.6 \text{ cm}^3/\text{seg}$  ( $84.96 \text{ l/hr}$ ).

### MEDIDA DEL NIVEL DEL LIQUIDO EN LA CELDA DE DIFUSION. CATETOMETRO.

Aunque el capilar de la celda de difusión se encuentra graduado en milímetros, para alcanzar una mayor exactitud en la lectura, se utilizó un catetómetro, el cual consta de una barra rígida graduada en milímetros, colocada en posición vertical sobre una placa de fierro, de tres pies con tornillos para nivelarse, y con un indicador de nivel. Sobre la barra se desliza una reglilla con vernier soportando un pequeño telescopio provisto de una linea indicadora de nivel marcada en el centro de la lente; la reglilla lleva una perilla con un engrane que al girarse se desliza apoyado sobre un lado dentado de la barra. Con ayuda del vernier las medidas obtenidas del nivel son hasta decimas de milímetro, con una aproximación hasta de  $\pm 0.06 \text{ mm}$ .



# CELDA DE DIFUSION

TUBO CAPILAR:

$\phi_i = 2 \text{ mm}$

$\phi_e = 8 \text{ mm}$

LLAVE DE PASO

2 mm

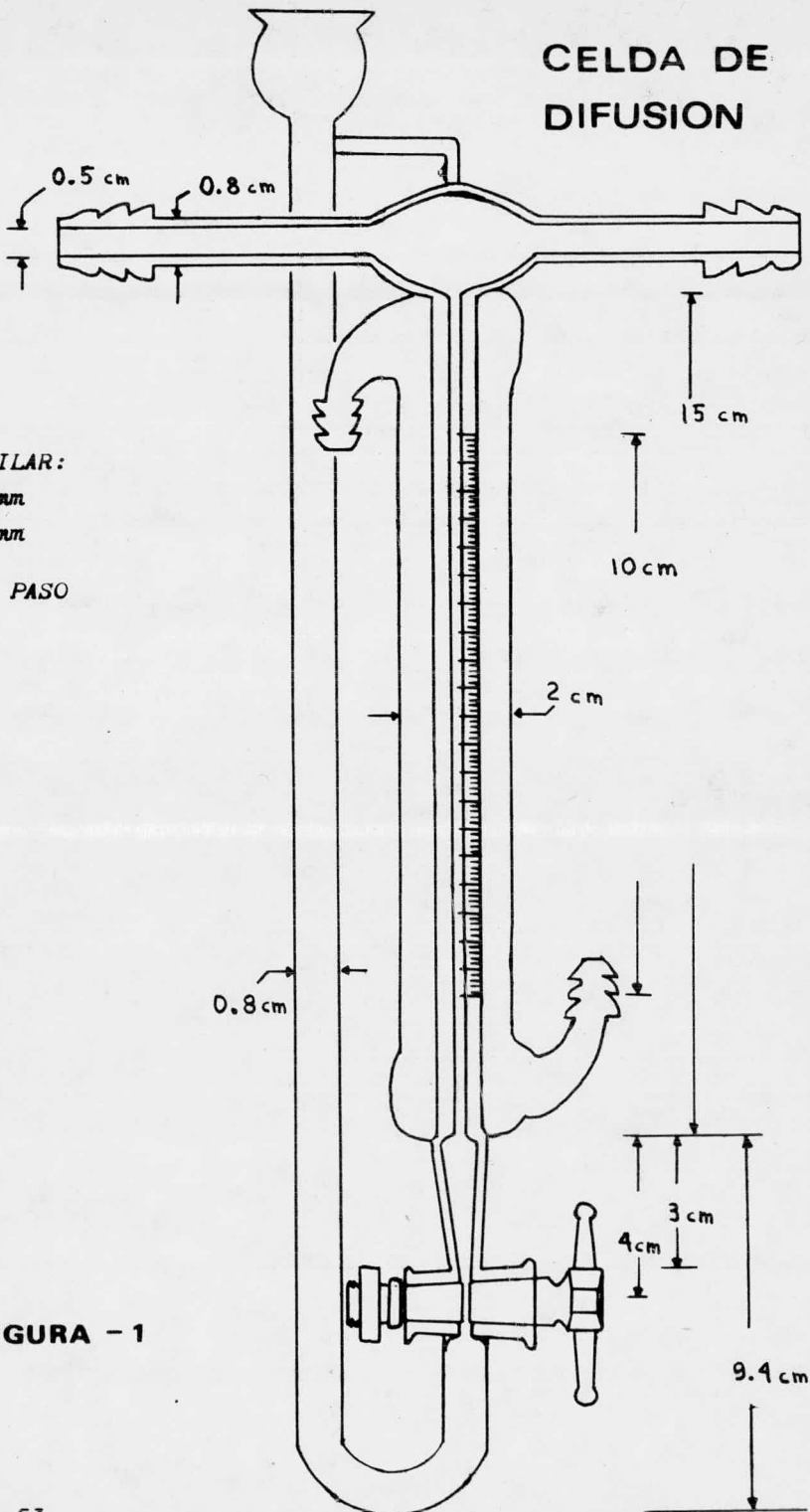


FIGURA - 1

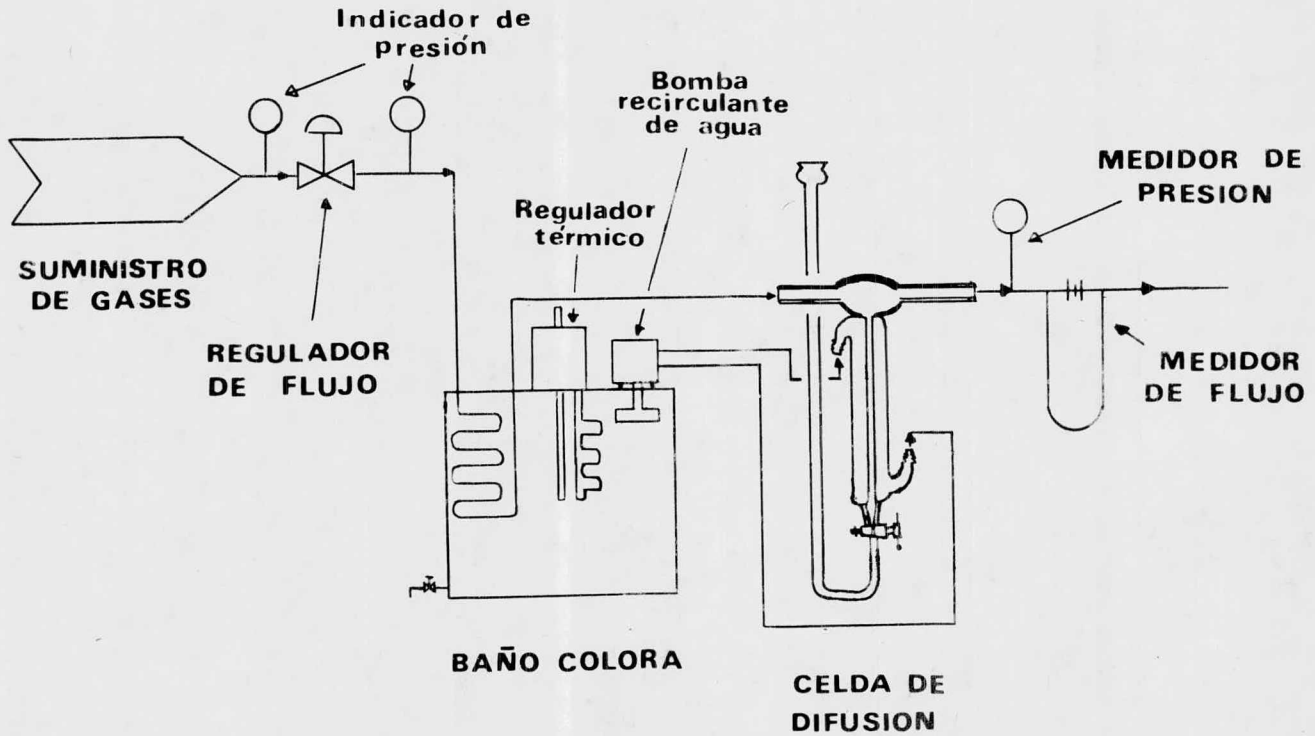


FIGURA - 2

## B) TÉCNICA DE OPERACION.

- Una vez montado el equipo y después de haber lavado la celda convenientemente con el fin de evitar la contaminación de la sustancia que se va a utilizar, se debe checar que la parte del tubo capilar de la celda quede exactamente vertical para evitar errores en la lectura de los niveles del líquido al usar el catetómetro.
- La celda se carga con el líquido que se va a trabajar dejando que el nivel del líquido llegue hasta la parte superior del tubo capilar, cerrando posteriormente la llave de paso. De antemano el agua del baño ya debe estar a la temperatura deseada de operación y circulando por el tubo exterior de la celda.
- Se abre la llave reguladora del tanque de gases a un gasto relativamente grande, con el fin de que arrastre el aire contenido en el tubo transversal, en las conexiones y en las demás partes del equipo por donde pasa la corriente gaseosa, abriendo a la vez un poco la llave de escape a la atmósfera colocada sobre la conexión que hay entre el manómetro y el medidor de flujo, para dejar salir gran parte de la corriente de gases y no afecte al medidor de flujo.
- Posteriormente se disminuye el flujo de gases, y se va cerrando la llave de escape hasta obtener el gasto al cual se va a trabajar en la experiencia, quedando totalmente cerrada la llave de escape.
- Abriendo la llave de paso de la celda el nivel del líquido bajara debido a la presión que ejerce la corriente gaseosa, y una vez que llegue a la parte donde empieza la sección graduada del capilar, se cierra la llave.
- Se deja estabilizar el sistema y ya que se observe que el nivel del líquido está estable se anota este y se empieza a tomar el tiempo.
- Después de un cierto tiempo el nivel del líquido ira disminuyendo, pudiéndose tomar lecturas del nivel del líquido a los tiempos establecidos de antemano.

- El gasto de flujo se debe checar constantemente ya que este dis  
minuirá, como se explicará después en comentarios por lo que se de  
berá abrir un poco más la válvula reguladora con el fin de obtener  
se otra vez el gasto y la presión del sistema fijado para la opera  
ción.

### III.- CALCULOS EXPERIMENTALES

#### ECUACION UTILIZADA Y DATOS REQUERIDOS DEL EXPERIMENTO.

La ecuación utilizada para el coeficiente de difusión, tanto binario como ternario en una celda de Arnold con estado seudo-estable para la difusión del componente A, líquido que se evapora y se difunde a través de una capa de gases estancados, es la ecuación (2.33).

$$D_{A-m} = \frac{C_{AL}}{c \ln \left| \frac{1-x_{A1}}{1-x_{A0}} \right|} \left( \frac{z_t^2 - z_{t_0}^2}{2t} \right)$$

donde

$C_{AL}$  - densidad molar del líquido

$$C_{AL} = \frac{\rho_A}{M_A} \quad [g.mol/cm^3]$$

$\rho_A$  - densidad a la temperatura de operación  $[g/cm^3]$

$M_A$  - peso molecular  $[g/g.mol]$

$c$  - concentración de los gases

$$c = \frac{P}{RT} \quad [g.mol/cm^3]$$

$P$  - presión del sistema  $[atm]$

$T$  - temperatura del sistema  $[^{\circ}K]$

$R$  - constante de los gases  $[(cm^3)(atm)/(^{\circ}K)(g.mol)]$

$x_{A1}$  - fracción mol del componente A en la parte superior de la celda (el tope del capilar)

$$x_{A1} = 0$$

$x_{A0}$  - fracción mol del componente A en la interfase líquido-gas

$$x_{A0} = \frac{P_A^{\circ}}{P}$$

$P_A^{\circ}$  - presión de vapor de A a la temperatura de operación de la experiencia  $[atm]$

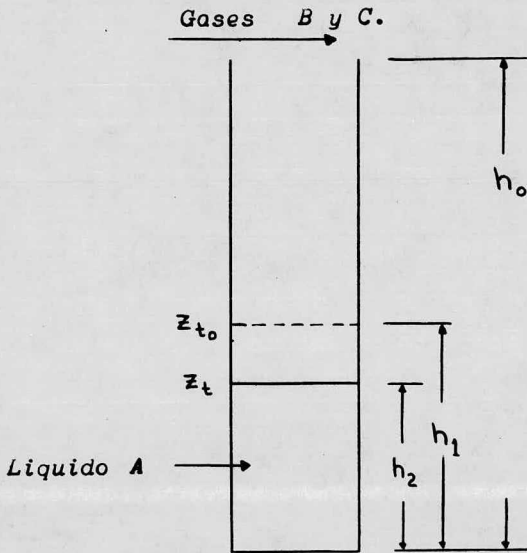
$z_{t_0}$  - distancia de la parte superior del tubo capilar al nivel del líquido en el tiempo,  $t_0 = 0$  (al inicio de la experiencia).  $[cm]$

$z_t$  - distancia de la parte superior del tubo capilar a el nivel del líquido en el tiempo,  $t=t$ . [cm]

$t$  - tiempo [seg]

$$z_{t_0} = h_0 - h_1 \quad [cm]$$

$$z_t = h_0 - h_2 \quad [cm]$$



SISTEMA: BENCENO - N<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>

CORRIDA 47 Benceno - (80 % N<sub>2</sub> - 20 % CO<sub>2</sub>)

$$T = 60 \text{ } ^\circ\text{C} = 333.16 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{man.}} = 140 \text{ mm H}_2\text{O} = 10.34 \text{ mm Hg}$$

$$P = 586 + 10.34 = 596.34 \text{ mm Hg}$$

$$P_{A_{60^\circ\text{C}}}^{\circ} = 391.62 \text{ mm Hg}$$

$$x_{A_0} = P_{A_{60^\circ\text{C}}}^{\circ} / P = 0.6567$$

$$x_{A_1} = 0$$

$$\rho_{60^\circ\text{C}} = 0.8356 \text{ g/cm}^3$$

$$M_A = 78.11382 \text{ g/g.mol}$$

$$c_{AL} = 0.010697 \text{ g.mol/cm}^3$$

$$R = 82.06 \text{ (cm}^3\text{)(atm)/(}^\circ\text{K)(g.mol)}$$

$$c = \frac{P}{RT} = 2.87009 \times 10^{-5} \text{ g.mol/cm}^3$$

$$D_{A-m} = \frac{c_{AL}}{c \ln \left| \frac{1-x_{A1}}{1-x_{A0}} \right|} \left( \frac{z_t^2 - z_{t_0}^2}{2t} \right)$$

$$D_{A-m} = 174.3035793 \left( \frac{z_t^2 - z_{t_0}^2}{t} \right)$$

$$h_0 = 13.32 \text{ cm}$$

$$h_1 = 10.79 \text{ cm}$$

$$z_{t_0} = h_0 - h_1 = 2.53 \text{ cm}$$

| $t$ [seg] | $h_2$ [cm] | $z_t = h_0 - h_2$ | $\left(\frac{z_t^2 - z_{t_0}^2}{t}\right) \cdot 10^4$ | $\left(\frac{z_t^2 - z_{t_0}^2}{t}\right)$ (promedio) |
|-----------|------------|-------------------|---|---|
| 3600      | 10.23      | 3.09              | 8.74222   | $8.71903 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{seg}$      |
| 4560      | 10.10      | 3.22              | 8.70066   |   |
| 5520      | 9.98       | 3.34              | 8.61359   |   |
| 6000      | 9.91       | 3.41              | 8.71200   |   |
| 6300      | 9.87       | 3.45              | 8.73270   |   |
| 6600      | 9.83       | 3.49              | 8.75636   |   |
| 6900      | 9.79       | 3.53              | 8.78261   |   |
| 7200      | 9.76       | 3.56              | 8.71208   |   |

$$D_{A-m} = 174.3035793 (8.71903 \times 10^{-4}) \text{ cm}^2/\text{seg}$$

$$D_{A-m} = 0.15198 \text{ cm}^2/\text{seg}$$



COEFICIENTES DE DIFUSION BENCENO -  $N_2$  -  $CO_2$

Tabla I.- Coeficientes de difusión experimentales  $D_{A-m}$  del sistema Benceno -  $N_2$  -  $CO_2$ , a diferentes concentraciones de la capa estancada  $N_2$  -  $CO_2$

| corrida | Líquido(A) | Composición (% Volumen)<br>B ( $N_2$ ) - C ( $CO_2$ ) | Temp.<br>°C | Presión<br>mm Hg | $D_{A-m}$ [ $cm^2/seg$ ] |
|---------|------------|---|-------------|------------------|--------------------------|
| 14      | BENCENO-   | 100% $N_2$  | 60°C        | 596.34           | 0.17566                  |
| 15      |            | 100% $N_2$  | ---         | ---              | 0.17557                  |
| 19      |            | 100% $N_2$  | ---         | ---              | 0.16600                  |
| 47      |            | 80% $N_2$ - 20% $CO_2$                                | ---         | ---              | 0.15198                  |
| 48      |            | 80% $N_2$ - 20% $CO_2$                                | ---         | ---              | 0.15321                  |
| 35      |            | 60% $N_2$ - 40% $CO_2$                                | ---         | ---              | 0.12711                  |
| 36      |            | 60% $N_2$ - 40% $CO_2$                                | ---         | ---              | 0.13526                  |
| 52      |            | 60% $N_2$ - 40% $CO_2$                                | ---         | ---              | 0.13209                  |
| 37      |            | 40% $N_2$ - 60% $CO_2$                                | ---         | ---              | 0.12587                  |
| 38      |            | 40% $N_2$ - 60% $CO_2$                                | ---         | ---              | 0.12483                  |
| 31      |            | 20% $N_2$ - 80% $CO_2$                                | ---         | ---              | 0.11961                  |
| 32      |            | 20% $N_2$ - 80% $CO_2$                                | ---         | ---              | 0.11765                  |
| 25      |            | 100% $CO_2$   | ---         | ---              | 0.11411                  |
| 26      |            | 100% $CO_2$   | ---         | ---              | 0.11296                  |

SISTEMA ACETONA - N<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>

CORRIDA 51 Acetona - (80 % N<sub>2</sub> - 20 % CO<sub>2</sub>)

$$T = 40 \text{ } ^\circ\text{C} = 313.16 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{man}} = 140 \text{ mm H}_2\text{O} = 10.34 \text{ mm Hg}$$

$$P = 586 + 10.34 = 596.34 \text{ mm Hg}$$

$$P_{A40^\circ\text{C}}^\circ = 407.95 \text{ mm Hg}$$

$$x_{A0} = P_{A40^\circ\text{C}}^\circ / P = 0.6841$$

$$x_{A1} = 0$$

$$\rho_{A40^\circ\text{C}} = 0.7671 \text{ g/cm}^3$$

$$M_A = 58.08022 \text{ g/g.mol}$$

$$c_{AL} = 0.013208 \text{ g.mol/cm}^3$$

$$R = 82.06 \text{ (cm}^3\text{)(atm)/(}^\circ\text{K)(g.mol)}$$

$$c = \frac{P}{RT} = 3.05339 \times 10^{-5} \text{ g.mol/cm}^3$$

$$D_{A-m} = \frac{c_{AL}}{c \ln \left| \frac{1-x_{A1}}{1-x_{A0}} \right|} \left( \frac{z_t^2 - z_{t0}^2}{2t} \right)$$

$$D_{A-m} = 187.6939491 \left( \frac{z_t^2 - z_{t0}^2}{t} \right)$$

$$h_0 = 13.30 \text{ cm}$$

$$h_1 = 10.89 \text{ cm}$$

$$z_{t0} = h_0 - h_1 = 2.41 \text{ cm}$$

| $t$ [seg] | $h_2$ [cm] | $z_t = h_0 - h_2$ | $\left(\frac{z_t^2 - z_{t_0}^2}{t}\right) \cdot 10^4$ | $\left(\frac{z_t^2 - z_{t_0}^2}{t}\right)$ (promedio) |
|-----------|------------|-------------------|---|---|
| 3600      | 10.29      | 3.01              | 9.03333   | $8.92964 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{seg}$      |
| 4500      | 10.17      | 3.13              | 8.86400   |   |
| 5400      | 10.04      | 3.26              | 8.92500   |   |
| 6000      | 9.97       | 3.33              | 8.80133   |   |
| 6300      | 9.92       | 3.38              | 8.91476   |   |
| 6600      | 9.88       | 3.42              | 8.92167   |   |
| 6900      | 9.84       | 3.46              | 8.93261   |   |
| 7200      | 9.79       | 3.51              | 9.04444   |   |

$$D_{A-m} = 187.6939491 (8.92964 \times 10^{-4}) \text{ cm}^2/\text{seg}$$

$$D_{A-m} = 0.16760 \text{ cm}^2/\text{seg}$$

COEFICIENTES DE DIFUSION      ACETONA - N<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>

Tabla 2.- Coeficientes de difusión experimentales  $D_{A-m}$  del sistema Acetona - N<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>, a diferentes concentraciones de la capa estancada N<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>

| corrida | Líquido(A) | Composición (%Volumen)<br>B (N <sub>2</sub> ) - C (CO <sub>2</sub> ) | Temp.<br>°C | Presión<br>mm Hg | $D_{A-m}$ [cm <sup>2</sup> /seg] |
|---------|------------|--|-------------|------------------|----------------------------------|
| 20      | ACETONA-   | 100% N <sub>2</sub>  | 40°C        | 596.34           | 0.19229                          |
| 51      |            | 80% N <sub>2</sub> - 20% CO <sub>2</sub>                             | - - -       | - - -            | 0.16760                          |
| 53      |            | 80% N <sub>2</sub> - 20% CO <sub>2</sub>                             | - - -       | - - -            | 0.16951                          |
| 39      |            | 60% N <sub>2</sub> - 40% CO <sub>2</sub>                             | - - -       | - - -            | 0.15717                          |
| 41      |            | 40% N <sub>2</sub> - 60% CO <sub>2</sub>                             | - - -       | - - -            | 0.14840                          |
| 42      |            | 40% N <sub>2</sub> - 60% CO <sub>2</sub>                             | - - -       | - - -            | 0.14616                          |
| 27      |            | 20% N <sub>2</sub> - 80% CO <sub>2</sub>                             | - - -       | - - -            | 0.14094                          |
| 28      |            | 20% N <sub>2</sub> - 80% CO <sub>2</sub>                             | - - -       | - - -            | 0.14372                          |
| 21      |            | 100% CO <sub>2</sub>   | - - -       | - - -            | 0.13312                          |
| 22      |            | 100% CO <sub>2</sub>   | - - -       | - - -            | 0.14201                          |

SISTEMA ETANOL - N<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>

CORRIDA 29 Etanol - (20 % N<sub>2</sub> - 80 % CO<sub>2</sub>)

$$T = 60 \text{ } ^\circ\text{C} = 333.16 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{man.}} = 140 \text{ mm H}_2\text{O} = 10.34 \text{ mm Hg}$$

$$P = 586 + 10.34 = 596.34 \text{ mm Hg}$$

$$P_{A,60^\circ\text{C}}^\circ = 341.85 \text{ mm Hg}$$

$$x_{A_0} = P_{A,60^\circ\text{C}}^\circ / P = 0.5733$$

$$x_{A_1} = 0$$

$$\rho_{A,60^\circ\text{C}} = 0.758 \text{ g/cm}^3$$

$$M_A = 46.06922 \text{ g/g.mol}$$

$$c_{AL} = 0.016453 \text{ g.mol/cm}^3$$

$$R = 82.06 \text{ (cm}^3\text{)(atm)/(}^\circ\text{K)(g.mol)}$$

$$c = \frac{P}{RT} = 2.87009 \times 10^{-5} \text{ g.mol/cm}^3$$

$$D_{A-m} = \frac{c_{AL}}{c \ln \left| \frac{1-x_{A1}}{1-x_{A0}} \right|} \left( \frac{z_t^2 - z_{t_0}^2}{2t} \right)$$

$$D_{A-m} = 336.6021267 \left( \frac{z_t^2 - z_{t_0}^2}{t} \right)$$

$$h_0 = 13.71 \text{ cm}$$

$$h_1 = 11.37 \text{ cm}$$

$$z_{t_0} = h_0 - h_1 = 2.34 \text{ cm}$$

| $t$ [seg] | $h_2$ [cm] | $z_t = h_0 - h_2$ | $\left(\frac{z_t^2 - z_{t_0}^2}{t}\right) \cdot 10^4$ | $\left(\frac{z_t^2 - z_{t_0}^2}{t}\right)$ (promedio) |
|-----------|------------|-------------------|---|---|
| 3600      | 11.00      | 2.71              | 5.19028   | $5.30003 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{seg}$      |
| 4500      | 10.92      | 2.79              | 5.13000   |   |
| 5400      | 10.83      | 2.88              | 5.22000   |   |
| 6000      | 10.75      | 2.96              | 5.47666   |   |
| 6300      | 10.73      | 2.98              | 5.40444   |   |
| 6600      | 10.71      | 3.00              | 5.34000   |   |
| 6960      | 10.68      | 3.03              | 5.32371   |   |
| 7200      | 10.66      | 3.05              | 5.31514   |   |

$$D_{A-m} = 336.6021267 (5.30003 \times 10^{-4}) \text{ cm}^2/\text{seg}$$

$$D_{A-m} = 0.17840 \text{ cm}^2/\text{seg}$$

COEFICIENTES DE DIFUSION ETANOL - N<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>

Tabla 3.- Coeficientes de difusión experimentales  $D_{A-m}$  del sistema Etanol - N<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>, a diferentes concentraciones de la capa estancada N<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>

| corrida | Líquido (A) | Composición (%Volumen)<br>B (N <sub>2</sub> ) - C (CO <sub>2</sub> ) | Temp.<br>°C | Presión<br>mm Hg | $D_{A-m}$ [cm <sup>2</sup> /seg] |
|---------|-------------|--|-------------|------------------|----------------------------------|
| 17      | ETANOL-     | 100% N <sub>2</sub>  | 60°C        | 596.34           | 0.23021                          |
| 18      |             | 100% N <sub>2</sub>  | ---         | ---              | 0.22684                          |
| 49      |             | 80% N <sub>2</sub> - 20% CO <sub>2</sub>                             | -           | ---              | 0.21491                          |
| 50      |             | 80% N <sub>2</sub> - 20% CO <sub>2</sub>                             | -           | ---              | 0.22385                          |
| 43      |             | 60% N <sub>2</sub> - 40% CO <sub>2</sub>                             | -           | ---              | 0.20466                          |
| 44      |             | 60% N <sub>2</sub> - 40% CO <sub>2</sub>                             | -           | ---              | 0.20103                          |
| 45      |             | 40% N <sub>2</sub> - 60% CO <sub>2</sub>                             | -           | ---              | 0.18897                          |
| 46      |             | 40% N <sub>2</sub> - 60% CO <sub>2</sub>                             | -           | ---              | 0.18727                          |
| 29      |             | 20% N <sub>2</sub> - 80% CO <sub>2</sub>                             | -           | ---              | 0.17840                          |
| 30      |             | 20% N <sub>2</sub> - 80% CO <sub>2</sub>                             | -           | ---              | 0.18019                          |
| 23      |             | 100% CO <sub>2</sub>   | -           | ---              | 0.17205                          |
| 24      |             | 100% CO <sub>2</sub>   | -           | ---              | 0.17803                          |

IV.- COMPARACION DE COEFICIENTES DE DIFUSION TEORICOS CON LOS COEFICIENTES DE DIFUSION EXPERIMENTALES.

CALCULOS, TABLAS Y GRAFICAS.

A partir de los coeficientes de difusión  $D_{A-m}$  obtenidos experimentalmente se obtuvo una curva de ajuste o ecuación de correlación, la cual junto con las ecuaciones teóricas de Wilke, Hougen y Watson, y Stephen A. Shain se compararon con los datos experimentales.

A continuación se presentarán las ecuaciones utilizadas y posteriormente, los datos obtenidos para cada sistema, presentados en tablas y gráficas, y finalmente, una tabla comparando los datos - experimentales con los datos de la correlación y las ecuaciones teóricas.

ECUACIONES UTILIZADAS PARA LOS COEFICIENTES DE DIFUSION:

ECUACION DE CORRELACION.

Los coeficientes de difusión para sistemas de más de dos componentes son dependientes de la concentración de  $n - 1$  de los componentes presentes en la mezcla, por lo que  $D_{A-m}$  puede escribirse como

$$D_{A-m} = f(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) \quad (3.1)$$

Así para un sistema de tres componentes  $D_{A-m}$  será función únicamente de la fracción mol de dos de ellos quedando el tercero definido ya que  $\sum_{i=1}^n x_i = 1$ , y

$$D_{A-m} = f(x_B, x_C) \quad (3.2)$$

y si se utiliza una fracción mol libre del tercer componente A, tal como  $x_C^0$  (ec. 2.20) donde

$$x_C^0 = \frac{x_C}{1-x_A} = \frac{x_C}{x_B+x_C}$$



tendremos que

$$D_{A-m} = f(x_c^0) \quad (3.3)$$

Trabajando con los coeficientes de difusión obtenidos experimentalmente para cada  $x_c^0$ , se observó que la curva que se ajustaba a los datos experimentales, es la de una parábola  $Y = a + bX + cX^2$ , donde  $Y = 1/D_{A-m}$  y  $X = x_c^0$ , obteniéndose así una ecuación de correlación de la siguiente forma

$$\frac{1}{D_{A-m}} = a + b(x_c^0) + c(x_c^0)^2 \quad (3.4)$$

donde  $a$ ,  $b$  y  $c$ , se calcularon por el método de mínimos cuadrados para el caso de una curva de relación no lineal.

#### COEFICIENTE DE DIFUSION DE WILKE

De la ecuación (I.10) que para este caso es igual a la ecuación (2.38), se tiene:

$$D_{A-m} = \frac{1}{\frac{x_B^0}{D_{AB}} + \frac{x_C^0}{D_{AC}}}$$

donde  $x_B^0$  y  $x_C^0$  es la composición de los componentes B y C sobre una base libre del componente A, por lo tanto

$$x_B^0 = x_{B_1}$$

$$x_C^0 = x_{C_1}$$

o sea igual a la concentración de la corriente que se hace pasar en el tubo transversal a el capilar, y  $D_{AB}$  y  $D_{AC}$  los coeficientes de difusión binarios.

### COEFICIENTE DE DIFUSION DE HOUGEN-WATSON

De la ecuación (I.2) se tiene:

$$\bar{D}_{A-m} = \frac{\bar{x}_B D_{AB} + \bar{x}_C D_{AC}}{1 - \bar{x}_A}$$

donde  $\bar{x}_A$ ,  $\bar{x}_B$  y  $\bar{x}_C$  son las fracciones mol promedio de los componentes A, B y C respectivamente, evaluados como una media aritmética de las concentraciones a la frontera de la capa donde ocurre la di fusión, así:

$$\bar{x}_i = \frac{x_{i0} + x_{i1}}{2}$$

donde las concentraciones en el punto 1 (parte superior de la cel da) se conocen, y en el punto cero se pueden evaluar sobre una base libre del componente A, a partir de las ecuaciones (2.19) y (2.20), las cuales son:

$$x_{B0} = x_B^0 (1 - x_{A0})$$

$$x_{C0} = x_C^0 (1 - x_{A0})$$

### COEFICIENTE DE DIFUSION DE STEPHEN A. SHAIN

De la ecuación (I.16) se tiene:

$$D_{A-m} = \frac{[(1 - x_A)]_{lm}}{\left[ \frac{x_B - x_A (\phi_B/\phi_A)}{D_{AB}} + \frac{x_C - x_A (\phi_C/\phi_A)}{D_{AC}} \right]_{lm}}$$

donde

$$\phi_i = \frac{N_i}{N_t}$$

y como en este caso  $N_B = 0$ ,  $N_C = 0$  y  $N_A \neq 0$   
por lo tanto:

$$N_t = N_A$$

$$\phi_A = 1$$

$$\phi_B = 0$$

$$\phi_C = 0$$

quedando la ecuación como:

$$D_{A-m} = \frac{[(1-x_A)]_{lm}}{\left[ \frac{x_B}{D_{AB}} + \frac{x_C}{D_{AC}} \right]_{lm}}$$

donde

$$[(1-x_A)]_{lm} = \frac{x_{A_0} - x_{A_1}}{\ln \left| \frac{1-x_{A_1}}{1-x_{A_0}} \right|}$$

y

$$\left[ \frac{x_B}{D_{AB}} + \frac{x_C}{D_{AC}} \right]_{lm} = \frac{\left( \frac{x_{B_1} - x_{B_0}}{D_{AB}} + \frac{x_{C_1} - x_{C_0}}{D_{AC}} \right)}{\ln \left| \frac{\left( \frac{x_{B_1}}{D_{AB}} + \frac{x_{C_1}}{D_{AC}} \right)}{\left( \frac{x_{B_0}}{D_{AB}} + \frac{x_{C_0}}{D_{AC}} \right)} \right|}$$

SISTEMA BENCENO(A) - N<sub>2</sub>(B) - CO<sub>2</sub>(C)

$$T = 60 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$P = 596.34 \text{ mm Hg}$$

$$x_{A1} = 0$$

$$x_{A0} = P_T^0 / P = 0.6567$$

$$\bar{x}_A = \frac{x_{A0} + x_{A1}}{2} = 0.32835$$

$$(1 - x_A)_{lm} = \frac{x_{A0} - x_{A1}}{\ln \left| \frac{1 - x_{A1}}{1 - x_{A0}} \right|} = 0.61422$$

COEFICIENTES DE DIFUSION A PARTIR DE LA ECUACION DE CORRELACION OBTENIDA DE LOS DATOS EXPERIMENTALES:

$$\frac{1}{D_{A-m}} = a' + b'(x_c^0) + c'(x_c^0)^2$$

$$a' = 5.783510 ; \quad b' = 5.002385 ; \quad c' = -2.0179680$$

| LIQUIDO<br>A (Benceno) | GASES (% Vol)       |                      | x <sub>B1</sub> | x <sub>C1</sub> | x <sub>B</sub> <sup>0</sup> | x <sub>C</sub> <sup>0</sup> | D <sub>A-m</sub> [cm <sup>2</sup> /seg] |
|------------------------|---------------------|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|---|
|                        | B (N <sub>2</sub> ) | C (CO <sub>2</sub> ) |                 |                 |                             |                             |   |
| BENCENO-               | 100%                |                      | I               | 0               | I                           | 0                           | 0.17291                                 |
|                        | 80%                 | 20%                  | 0.8             | 0.2             | 0.8                         | 0.2                         | 0.14918                                 |
|                        | 60%                 | 40%                  | 0.6             | 0.4             | 0.6                         | 0.4                         | 0.13402                                 |
|                        | 40%                 | 60%                  | 0.4             | 0.6             | 0.4                         | 0.6                         | 0.12409                                 |
|                        | 20%                 | 80%                  | 0.2             | 0.8             | 0.2                         | 0.8                         | 0.11773                                 |
|                        |                     | 100%                 | 0               | I               | 0                           | I                           | 0.11405                                 |

COEFICIENTES DE DIFUSION DE WILKE:

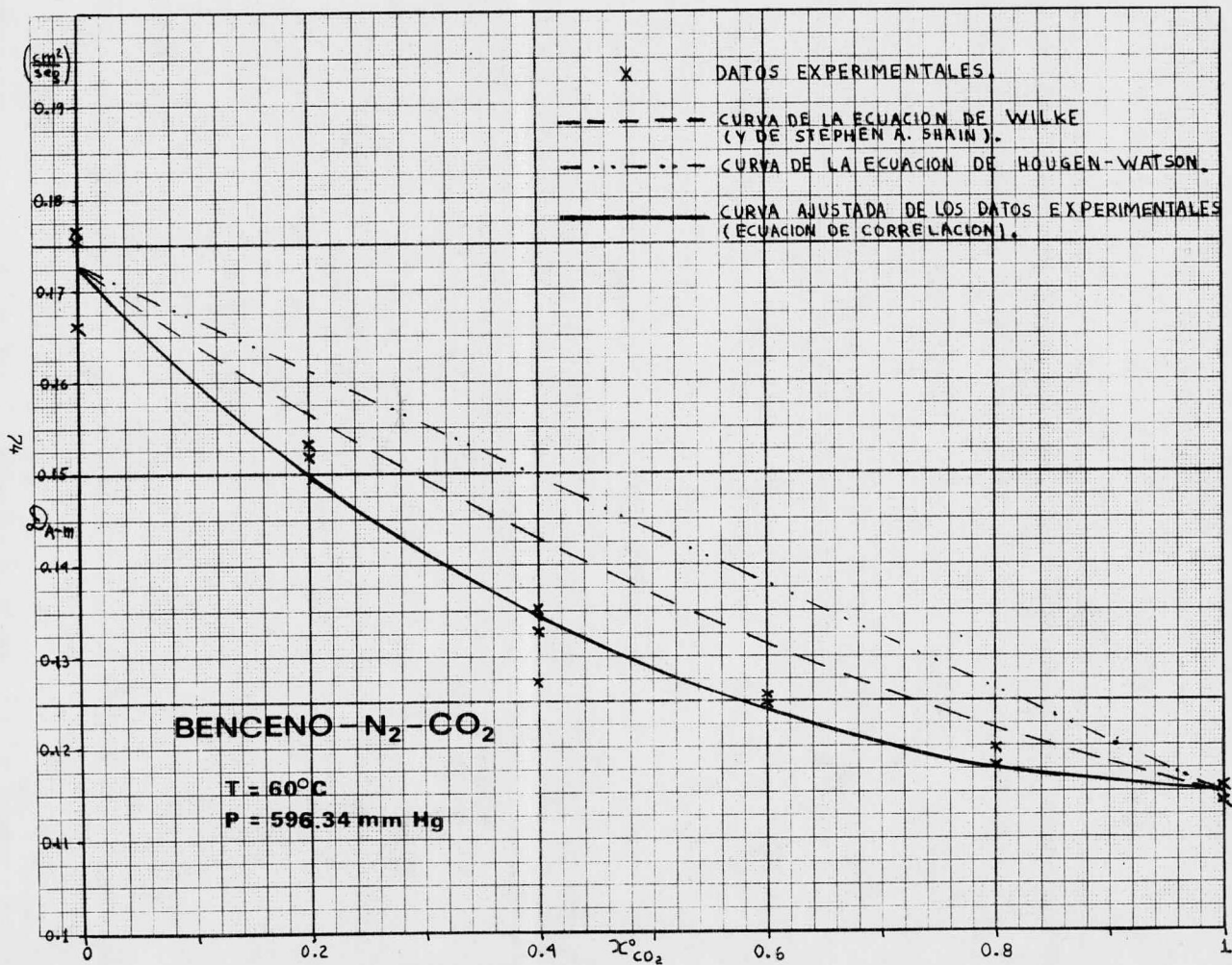
| LIQUIDO<br>A (Benceno) | GASES (%Vol.)       |                      |          |          |         |         | $D_{A-m}$ [cm <sup>2</sup> /seg] |
|------------------------|---------------------|----------------------|----------|----------|---------|---------|----------------------------------|
|                        | B (N <sub>2</sub> ) | C (CO <sub>2</sub> ) | $x_{B1}$ | $x_{C1}$ | $x_B^0$ | $x_C^0$ |                                  |
| BENCENO-               | 100%                |                      | 1        | 0        | 1       | 0       | 0.17291                          |
|                        | 80%                 | 20%                  | 0.8      | 0.2      | 0.8     | 0.2     | 0.15673                          |
|                        | 60%                 | 40%                  | 0.6      | 0.4      | 0.6     | 0.4     | 0.14332                          |
|                        | 40%                 | 60%                  | 0.4      | 0.6      | 0.4     | 0.6     | 0.13203                          |
|                        | 20%                 | 80%                  | 0.2      | 0.8      | 0.2     | 0.8     | 0.12238                          |
|                        |                     | 100%                 |          | 0        | 1       | 0       | 1                                |

COEFICIENTES DE DIFUSION DE HUGEN-WATSON:

| LIQUIDO<br>A (Benceno) | GASES (%Vol.)       |                      |          |          |          |          | $\bar{x}_B$ | $\bar{x}_C$ | $\bar{D}_{A-m}$ [cm <sup>2</sup> /seg] |
|------------------------|---------------------|----------------------|----------|----------|----------|----------|-------------|-------------|--|
|                        | B (N <sub>2</sub> ) | C (CO <sub>2</sub> ) | $x_{B1}$ | $x_{C1}$ | $x_{B0}$ | $x_{C0}$ |             |             |  |
| BENCENO-               | 100%                |                      | 1        | 0        | 0.34330  | 0        | 0.67165     | 0           | 0.17291                                |
|                        | 80%                 | 20%                  | 0.8      | 0.2      | 0.27464  | 0.06866  | 0.53732     | 0.13433     | 0.16114                                |
|                        | 60%                 | 40%                  | 0.6      | 0.4      | 0.20598  | 0.13732  | 0.40299     | 0.26866     | 0.14937                                |
|                        | 40%                 | 60%                  | 0.4      | 0.6      | 0.13732  | 0.20598  | 0.26866     | 0.40299     | 0.13759                                |
|                        | 20%                 | 80%                  | 0.2      | 0.8      | 0.06866  | 0.27464  | 0.13433     | 0.53732     | 0.12582                                |
|                        |                     | 100%                 |          | 0        | 1        | 0        | 0.34330     | 0           | 0.67165                                |

COEFICIENTES DE DIFUSION DE STEPHEN A. SHAIN:

| LIQUIDO<br>A (Benceno) | GASES (%Vol.)       |                      |          |          |          |          | $\left(\frac{x_B}{D_{AB}} + \frac{x_C}{D_{AC}}\right)_{lm}$ | $D_{A-m}$ [cm <sup>2</sup> /seg] |
|------------------------|---------------------|----------------------|----------|----------|----------|----------|---|----------------------------------|
|                        | B (N <sub>2</sub> ) | C (CO <sub>2</sub> ) | $x_{B1}$ | $x_{C1}$ | $x_{B0}$ | $x_{C0}$ |   |                                  |
| BENCENO-               | 100%                |                      | 1        | 0        | 0.34330  | 0        | 3.5523  | 0.17291                          |
|                        | 80%                 | 20%                  | 0.8      | 0.2      | 0.27464  | 0.06866  | 3.9190  | 0.15673                          |
|                        | 60%                 | 40%                  | 0.6      | 0.4      | 0.20598  | 0.13732  | 4.2857  | 0.14332                          |
|                        | 40%                 | 60%                  | 0.4      | 0.6      | 0.13732  | 0.20598  | 4.6521  | 0.13203                          |
|                        | 20%                 | 80%                  | 0.2      | 0.8      | 0.06866  | 0.27464  | 5.0190  | 0.12238                          |
|                        |                     | 100%                 |          | 0        | 1        | 0        | 0.34330   | 5.3855                           |



SISTEMA BENCENO (A) - N<sub>2</sub> (B) - CO<sub>2</sub> (C)

TABLA DE COMPARACION DE LOS DATOS CALCULADOS POR LOS DIFERENTES METODOS, CON LOS DATOS EXPERIMENTALES.

75

| X <sub>c</sub>   | D <sub>A-m</sub><br>EXPERIMENTAL | D <sub>A-m</sub><br>ECUACION DE CO<br>RRELACION |        | D <sub>A-m</sub><br>WILKE. |        | D <sub>A-m</sub><br>HOUGEN-WATSON |        | D <sub>A-m</sub><br>STEPHEN A. SHAIN |        |
|------------------|----------------------------------|---|--------|----------------------------|--------|-----------------------------------|--------|--------------------------------------|--------|
|                  |                                  |   | %ERROR |                            | %ERROR |                                   | %ERROR |                                      | %ERROR |
| 0                | 0.17566                          | 0.17291   | - 1.57 | 0.17291                    | - 1.57 | 0.17291                           | - 1.57 | 0.17291                              | - 1.57 |
| 0                | 0.17557                          |   | - 1.52 |                            | - 1.52 |                                   | - 1.52 |                                      | - 1.52 |
| 0                | 0.16600                          |   | + 4.16 |                            | + 4.16 |                                   | + 4.16 |                                      | + 4.16 |
| 0.2              | 0.15198                          | 0.14918   | - 1.84 | 0.15673                    | + 3.13 | 0.16114                           | + 6.03 | 0.15673                              | + 3.13 |
| 0.2              | 0.15321                          |   | - 2.63 |                            | + 2.30 |                                   | + 5.18 |                                      | + 2.30 |
| 0.4              | 0.12711                          | 0.13402   | + 5.44 | 0.14332                    | +12.75 | 0.14937                           | +17.51 | 0.14332                              | +12.75 |
| 0.4              | 0.13526                          |   | - 0.92 |                            | + 5.96 |                                   | +10.43 |                                      | + 5.96 |
| 0.4              | 0.13209                          |   | + 1.46 |                            | + 8.50 |                                   | +13.08 |                                      | + 8.50 |
| 0.6              | 0.12587                          | 0.12409   | - 1.41 | 0.13203                    | + 4.89 | 0.13759                           | + 9.31 | 0.13203                              | + 4.89 |
| 0.6              | 0.12483                          |   | - 0.59 |                            | + 5.77 |                                   | +10.22 |                                      | + 5.77 |
| 0.8              | 0.11961                          | 0.11773   | - 1.57 | 0.12238                    | + 2.32 | 0.12582                           | + 5.19 | 0.12238                              | + 2.32 |
| 0.8              | 0.11765                          |   | + 0.07 |                            | + 4.02 |                                   | + 6.94 |                                      | + 4.02 |
| I                | 0.11411                          | 0.11405   | - 0.05 | 0.11405                    | - 0.05 | 0.11405                           | - 0.05 | 0.11405                              | - 0.05 |
| I                | 0.11296                          |   | + 0.96 |                            | + 0.96 |                                   | + 0.96 |                                      | + 0.96 |
| %Error Promedio  |                                  | 1.73  |        | 4.14                       |        | 6.58                              |        | 4.14                                 |        |
| Σ D <sup>2</sup> |                                  | 1.476 x 10 <sup>-4</sup>                        |        | 6.722 x 10 <sup>-4</sup>   |        | 16.091 x 10 <sup>-4</sup>         |        | 6.722 x 10 <sup>-4</sup>             |        |
| r                |                                  | 3.247 x 10 <sup>-3</sup>                        |        | 6.929 x 10 <sup>-3</sup>   |        | 10.721 x 10 <sup>-3</sup>         |        | 6.929 x 10 <sup>-3</sup>             |        |

% Error = [(calculado - experimental)/experimental] x 100 .

El % Error promedio esta calculado con los valores absolutos del % Error.

Σ D<sup>2</sup> = Σ (calculado - experimental)<sup>2</sup>.

El error típico de la estima esta dado por la siguiente ecuación  $r = \sqrt{\frac{\Sigma D^2}{n}}$  .

SISTEMA ACETONA(A) - N<sub>2</sub>(B) - CO<sub>2</sub>(C)

$$T = 40 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$P = 596.34 \text{ mm Hg}$$

$$x_{A1} = 0$$

$$x_{A0} = P_T^0 / P = 0.6841$$

$$\bar{x}_A = \frac{x_{A0} + x_{A1}}{2} = 0.34205$$

$$(1-x_A)_{lm} = \frac{x_{A0} - x_{A1}}{\ln \left| \frac{1-x_{A1}}{1-x_{A0}} \right|} = 0.59367$$

COEFICIENTES DE DIFUSION A PARTIR DE LA ECUACION DE CORRELACION OBTENIDA DE LOS DATOS EXPERIMENTALES:

$$\frac{1}{D_{A-m}} = a' + b'(x_c^0) + c'(x_c^0)^2$$

$$a' = 5.260146 \quad ; \quad b' = 3.365836 \quad ; \quad c' = -1.375908$$

| LIQUIDO<br>A (Acetona) | GASES (%Vol.)       |                      |                 |                 |                             |                             | D <sub>A-m</sub> [cm <sup>2</sup> /seg] |
|------------------------|---------------------|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|---|
|                        | B (N <sub>2</sub> ) | C (CO <sub>2</sub> ) | x <sub>B1</sub> | x <sub>C1</sub> | x <sub>B</sub> <sup>0</sup> | x <sub>C</sub> <sup>0</sup> |   |
| ACETONA-               | 100%                |                      | 1               | 0               | 1                           | 0                           | 0.19011                                 |
|                        | 80%                 | 20%                  | 0.8             | 0.2             | 0.8                         | 0.2                         | 0.17012                                 |
|                        | 60%                 | 40%                  | 0.6             | 0.4             | 0.6                         | 0.4                         | 0.15658                                 |
|                        | 40%                 | 60%                  | 0.4             | 0.6             | 0.4                         | 0.6                         | 0.14740                                 |
|                        | 20%                 | 80%                  | 0.2             | 0.8             | 0.2                         | 0.8                         | 0.14140                                 |
|                        |                     | 100%                 | 0               | 1               | 0                           | 1                           | 0.13793                                 |



COEFICIENTES DE DIFUSION DE WILKE:

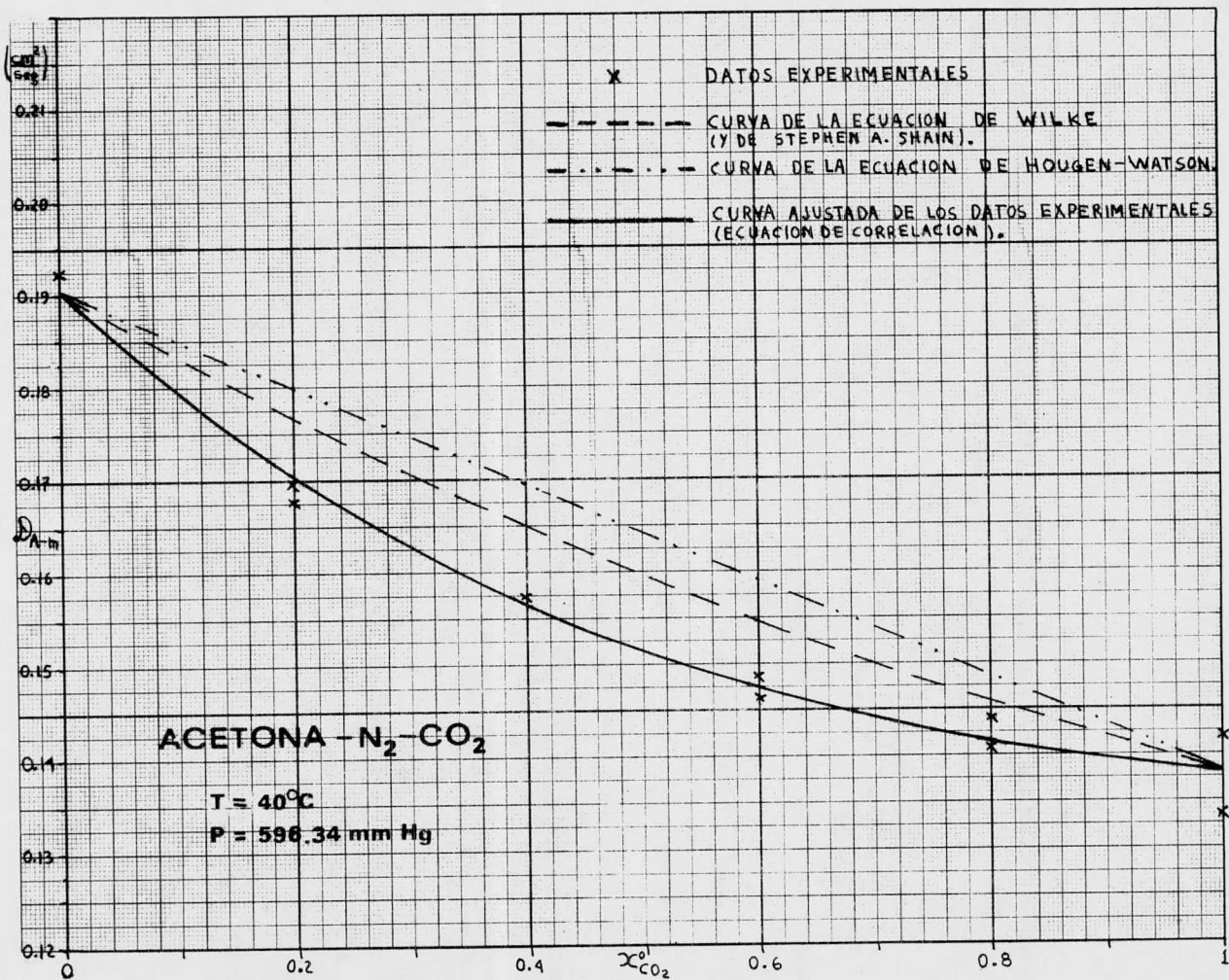
| LIQUIDO<br>A (Acetona) | GASES (%Vol.)      |                     |           |           |         |         | $D_{A-m}$ [ $\text{cm}^2/\text{seg}$ ] |
|------------------------|--------------------|---------------------|-----------|-----------|---------|---------|--|
|                        | B ( $\text{N}_2$ ) | C ( $\text{CO}_2$ ) | $x_{B_1}$ | $x_{C_1}$ | $x_B^0$ | $x_C^0$ |  |
| ACETONA-               | 100%               |                     | I         | 0         | I       | 0       | 0.19011                                |
|                        | 80%                | 20%                 | 0.8       | 0.2       | 0.8     | 0.2     | 0.17674                                |
|                        | 60%                | 40%                 | 0.6       | 0.4       | 0.6     | 0.4     | 0.16512                                |
|                        | 40%                | 60%                 | 0.4       | 0.6       | 0.4     | 0.6     | 0.15494                                |
|                        | 20%                | 80%                 | 0.2       | 0.8       | 0.2     | 0.8     | 0.14594                                |
|                        | 100%               |                     | 0         | I         | 0       | I       | 0.13793                                |

COEFICIENTES DE DIFUSION DE HUGEN-WATSON:

| LIQUIDO<br>A (Acetona) | GASES (%Vol.)      |                     |           |           |           |           | $\bar{x}_B$ | $\bar{x}_C$ | $\bar{D}_{A-m}$ [ $\text{cm}^2/\text{seg}$ ] |
|------------------------|--------------------|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|-------------|--|
|                        | B ( $\text{N}_2$ ) | C ( $\text{CO}_2$ ) | $x_{B_1}$ | $x_{C_1}$ | $x_{B_0}$ | $x_{C_0}$ |             |             |  |
| ACETONA-               | 100%               |                     | I         | 0         | 0.31590   | 0         | 0.65795     | 0           | 0.19011                                      |
|                        | 80%                | 20%                 | 0.8       | 0.2       | 0.25272   | 0.06318   | 0.52636     | 0.13159     | 0.17967                                      |
|                        | 60%                | 40%                 | 0.6       | 0.4       | 0.18954   | 0.12636   | 0.39477     | 0.26318     | 0.16924                                      |
|                        | 40%                | 60%                 | 0.4       | 0.6       | 0.12636   | 0.18954   | 0.26318     | 0.39477     | 0.15880                                      |
|                        | 20%                | 80%                 | 0.2       | 0.8       | 0.06318   | 0.25272   | 0.13159     | 0.52636     | 0.14837                                      |
|                        | 100%               |                     | 0         | I         | 0         | 0.31590   | 0           | 0.65795     | 0.13793                                      |

COEFICIENTES DE DIFUSION DE STEPHEN A. SHAIN:

| LIQUIDO<br>A (Acetona) | GASES (%Vol.)      |                     |           |           |           |           | $\left(\frac{x_B}{D_{AB}} + \frac{x_C}{D_{AC}}\right)_{lm}$ | $D_{A-m}$ [ $\text{cm}^2/\text{seg}$ ] |
|------------------------|--------------------|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|---|--|
|                        | B ( $\text{N}_2$ ) | C ( $\text{CO}_2$ ) | $x_{B_1}$ | $x_{C_1}$ | $x_{B_0}$ | $x_{C_0}$ |   |  |
| ACETONA-               | 100%               |                     | I         | 0         | 0.31590   | 0         | 3.1228  | 0.19011                                |
|                        | 80%                | 20%                 | 0.8       | 0.2       | 0.25272   | 0.06318   | 3.3590  | 0.17674                                |
|                        | 60%                | 40%                 | 0.6       | 0.4       | 0.18954   | 0.12636   | 3.5954  | 0.16512                                |
|                        | 40%                | 60%                 | 0.4       | 0.6       | 0.12636   | 0.18954   | 3.8316  | 0.15494                                |
|                        | 20%                | 80%                 | 0.2       | 0.8       | 0.06318   | 0.25272   | 4.0679  | 0.14594                                |
|                        | 100%               |                     | 0         | I         | 0         | 0.31590   | 4.3041  | 0.13793                                |

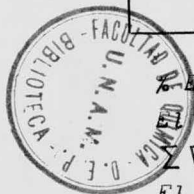


SISTEMA ACETONA (A) - N<sub>2</sub> (B) - CO<sub>2</sub> (C)

TABLA DE COMPARACION DE LOS DATOS CALCULADOS POR LOS DIFERENTES METODOS, CON LOS DATOS EXPERIMENTALES.

| $\chi_c$        | D <sub>A-m</sub><br>EXPERIMENTAL | D <sub>A-m</sub><br>EQUACION DE CO<br>RRELACION |        | D <sub>A-m</sub><br>WILKE |        | D <sub>A-m</sub><br>HOUGEN-WATSON |        | D <sub>A-m</sub><br>STEPHEN A. SHAIN |        |
|-----------------|----------------------------------|---|--------|---------------------------|--------|-----------------------------------|--------|--------------------------------------|--------|
|                 |                                  |   | %ERROR |                           | %ERROR |                                   | %ERROR |                                      | %ERROR |
| 0               | 0.19229                          | 0.19011   | - 1.13 | 0.19011                   | - 1.13 | 0.19011                           | - 1.13 | 0.19011                              | - 1.13 |
| 0.2             | 0.16760                          | 0.17012   | + 1.50 | 0.17674                   | + 5.45 | 0.17967                           | + 7.20 | 0.17674                              | + 5.45 |
| 0.2             | 0.16951                          |   | + 0.36 |                           | + 4.27 |                                   | + 5.99 |                                      | + 4.27 |
| 0.4             | 0.15717                          | 0.15658   | - 0.38 | 0.16512                   | + 5.06 | 0.16924                           | + 7.68 | 0.16512                              | + 5.06 |
| 0.6             | 0.14840                          | 0.14740   | - 0.67 | 0.15494                   | + 4.41 | 0.15880                           | + 7.01 | 0.15494                              | + 4.41 |
| 0.6             | 0.14616                          |   | + 0.85 |                           | + 6.01 |                                   | + 8.65 |                                      | + 6.01 |
| 0.8             | 0.14094                          | 0.14140   | + 0.33 | 0.14594                   | + 3.55 | 0.14837                           | + 5.27 | 0.14594                              | + 3.55 |
| 0.8             | 0.14372                          |   | - 1.61 |                           | + 1.55 |                                   | + 3.24 |                                      | + 1.55 |
| I               | 0.13312                          | 0.13793   | + 3.61 | 0.13793                   | + 3.61 | 0.13793                           | + 3.61 | 0.13793                              | + 3.61 |
| I               | 0.14201                          |   | - 2.87 |                           | - 2.87 |                                   | - 2.87 |                                      | - 2.87 |
| %Error promedio |                                  | 1.33  |        | 3.79                      |        | 5.27                              |        | 3.79                                 |        |
| $\sum D^2$      |                                  | $0.597 \times 10^{-4}$                          |        | $3.933 \times 10^{-4}$    |        | $7.839 \times 10^{-4}$            |        | $3.933 \times 10^{-4}$               |        |
| r               |                                  | $2.444 \times 10^{-3}$                          |        | $6.272 \times 10^{-3}$    |        | $8.854 \times 10^{-3}$            |        | $6.272 \times 10^{-3}$               |        |

79



$$\% \text{Error} = \left[ \frac{\text{calculado} - \text{experimental}}{\text{experimental}} \right] \times 100$$

% Error promedio esta calculado con los valores absolutos del % Error

$$\sum D^2 = \sum (\text{calculado} - \text{experimental})^2$$

El error típico de la estima esta dado por la siguiente ecuación

$$r = \sqrt{\frac{\sum D^2}{n}}$$

SISTEMA ETANOL(A) - N<sub>2</sub>(B) - CO<sub>2</sub>(C)

$$T = 60 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$P = 596.34 \text{ mm. Hg}$$

$$x_{A1} = 0$$

$$x_{A0} = P_A^0 / P = 0.5733$$

$$\bar{x}_A = \frac{x_{A0} + x_{A1}}{2} = 0.28665$$

$$(1 - x_A)_{lm} = \frac{x_{A0} - x_{A1}}{\ln \left| \frac{1 - x_{A1}}{1 - x_{A0}} \right|} = 0.67314$$

COEFICIENTES DE DIFUSION A PARTIR DE LA ECUACION DE CORRELACION OBTENIDA DE LOS DATOS EXPERIMENTALES:

$$\frac{1}{D_{A-m}} = a' + b'(x_c^0) + c'(x_c^0)^2$$

$$a' = 4.315733 \quad ; \quad b' = 1.745565 \quad ; \quad c' = -0.298388$$

| LIQUIDO<br>A (Etanol) | GASES (% Vol.)      |                      | x <sub>B1</sub> | x <sub>C1</sub> | x <sub>B0</sub> | x <sub>C0</sub> | D <sub>A-m</sub> [cm <sup>2</sup> /seg] |
|-----------------------|---------------------|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---|
|                       | B (N <sub>2</sub> ) | C (CO <sub>2</sub> ) |                 |                 |                 |                 |   |
| ETANOL-               | 100%                |                      | I               | 0               | I               | 0               | 0.23171                                 |
|                       | 80%                 | 20%                  | 0.8             | 0.2             | 0.8             | 0.2             | 0.21492                                 |
|                       | 60%                 | 40%                  | 0.6             | 0.4             | 0.6             | 0.4             | 0.20136                                 |
|                       | 40%                 | 60%                  | 0.4             | 0.6             | 0.4             | 0.6             | 0.19027                                 |
|                       | 20%                 | 80%                  | 0.2             | 0.8             | 0.2             | 0.8             | 0.18112                                 |
|                       |                     | 100%                 |                 | 0               | I               | 0               | I                                       |

COEFICIENTES DE DIFUSION DE WILKE:

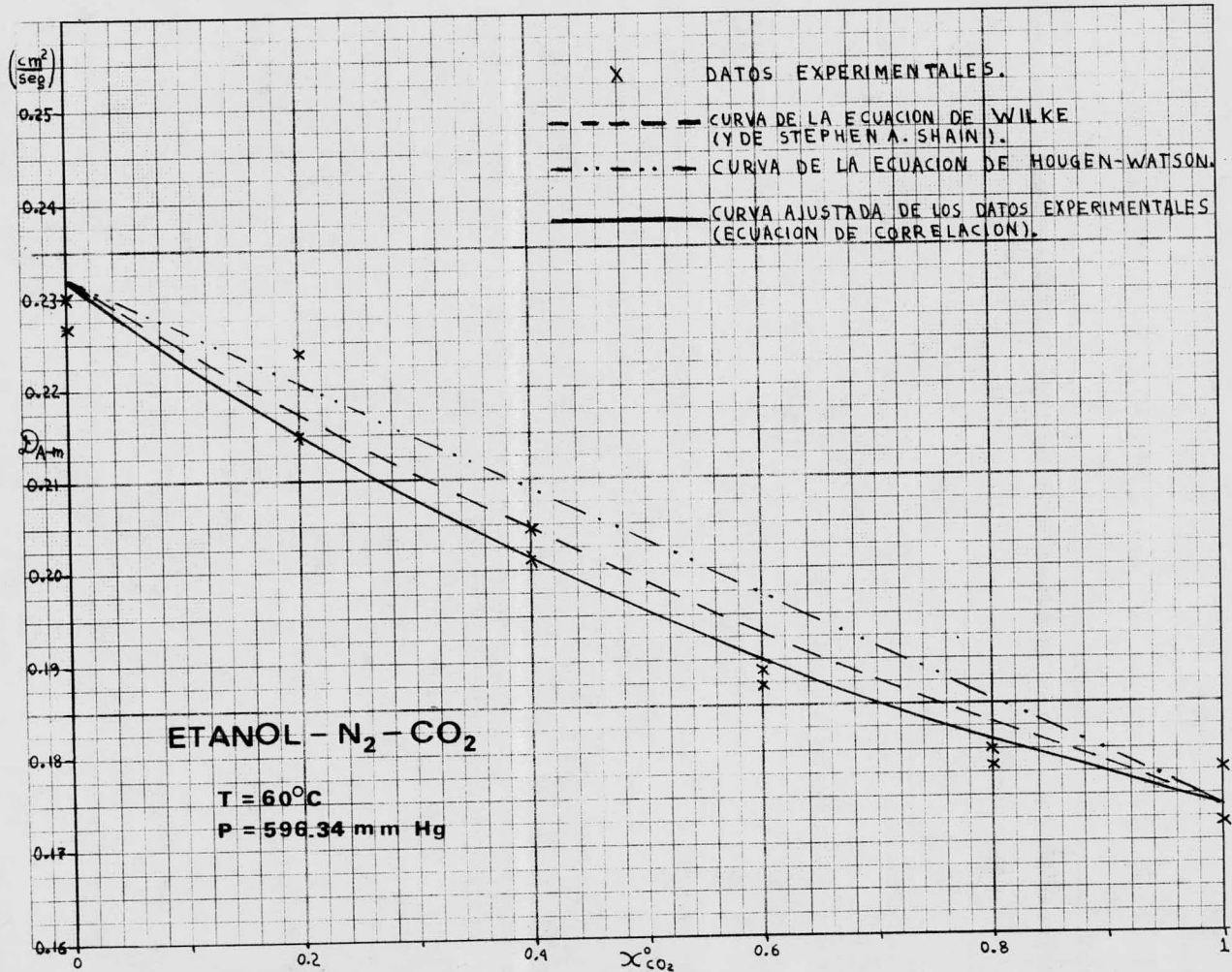
| LIQUIDO<br>A (Etanol) | GASES (%Vol.)       |                      | $x_{B_1}$ | $x_{C_1}$ | $x_{B_0}$ | $x_{C_0}$ | $D_{A-m}$ [cm <sup>2</sup> /seg] |
|-----------------------|---------------------|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------------------------------|
|                       | B (N <sub>2</sub> ) | C (CO <sub>2</sub> ) |           |           |           |           |                                  |
| ETANOL-               | 100%                |                      | I         | 0         | I         | 0         | 0.23171                          |
|                       | 80%                 | 20%                  | 0.8       | 0.2       | 0.8       | 0.2       | 0.21715                          |
|                       | 60%                 | 40%                  | 0.6       | 0.4       | 0.6       | 0.4       | 0.20430                          |
|                       | 40%                 | 60%                  | 0.4       | 0.6       | 0.4       | 0.6       | 0.19290                          |
|                       | 20%                 | 80%                  | 0.2       | 0.8       | 0.2       | 0.8       | 0.18270                          |
|                       |                     | 100%                 | 0         | I         | 0         | I         | 0.17352                          |

COEFICIENTES DE DIFUSION DE HUGEN WATSON:

| LIQUIDO<br>A (Etanol) | GASES (%Vol.)       |                      | $x_{B_1}$ | $x_{C_1}$ | $x_{B_0}$ | $x_{C_0}$ | $\bar{x}_B$ | $\bar{x}_C$ | $\bar{D}_{A-m}$ [cm <sup>2</sup> /seg] |
|-----------------------|---------------------|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|-------------|--|
|                       | B (N <sub>2</sub> ) | C (CO <sub>2</sub> ) |           |           |           |           |             |             |  |
| ETANOL-               | 100%                |                      | I         | 0         | 0.42670   | 0         | 0.71335     | 0           | 0.23171                                |
|                       | 80%                 | 20%                  | 0.8       | 0.2       | 0.34136   | 0.08534   | 0.57068     | 0.14267     | 0.22007                                |
|                       | 60%                 | 40%                  | 0.6       | 0.4       | 0.25602   | 0.17068   | 0.42801     | 0.28534     | 0.20843                                |
|                       | 40%                 | 60%                  | 0.4       | 0.6       | 0.17068   | 0.25602   | 0.28534     | 0.42801     | 0.19680                                |
|                       | 20%                 | 80%                  | 0.2       | 0.8       | 0.08534   | 0.34136   | 0.14267     | 0.57068     | 0.18516                                |
|                       |                     | 100%                 | 0         | I         | 0         | 0.42670   | 0           | 0.71335     | 0.17352                                |

COEFICIENTES DE DIFUSION DE STEPHEN A. SHAIN:

| LIQUIDO<br>A (Etanol) | GASES (%Vol.)       |                      | $x_{B_1}$ | $x_{C_1}$ | $x_{B_0}$ | $x_{C_0}$ | $(\frac{x_B}{D_{AB}} + \frac{x_C}{D_{AC}})_{lm}$ | $D_{A-m}$ [cm <sup>2</sup> /seg] |
|-----------------------|---------------------|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|----------------------------------|
|                       | B (N <sub>2</sub> ) | C (CO <sub>2</sub> ) |           |           |           |           |  |                                  |
| ETANOL-               | 100%                |                      | I         | 0         | 0.42670   | 0         | 2.9051   | 0.23171                          |
|                       | 80%                 | 20%                  | 0.8       | 0.2       | 0.34136   | 0.08534   | 3.0999   | 0.21715                          |
|                       | 60%                 | 40%                  | 0.6       | 0.4       | 0.25602   | 0.17068   | 3.2949   | 0.20430                          |
|                       | 40%                 | 60%                  | 0.4       | 0.6       | 0.17068   | 0.25602   | 3.4896   | 0.19290                          |
|                       | 20%                 | 80%                  | 0.2       | 0.8       | 0.08534   | 0.34136   | 3.6844   | 0.18270                          |
|                       |                     | 100%                 | 0         | I         | 0         | 0.42670   | 3.8793   | 0.17352                          |



SISTEMA ETANOL (A) - N<sub>2</sub> (B) - CO<sub>2</sub> (C)

TABLA DE COMPARACION DE LOS DATOS CALCULADOS POR LOS DIFERENTES METODOS, CON LOS DATOS EXPERIMENTALES.

| $x_c$           | $D_{A-m}$<br>EXPERIMENTAL | $D_{A-m}$<br>EcuACION DE CO<br>RRELACION |        | $D_{A-m}$<br>WILKE     |        | $\bar{D}_{A-m}$<br>HOUGEN-WATSON |        | $D_{A-m}$<br>STEPHEN A. SHAIN |        |
|-----------------|---------------------------|--|--------|------------------------|--------|----------------------------------|--------|-------------------------------|--------|
|                 |                           |  | %ERROR |                        | %ERROR |                                  | %ERROR |                               | %ERROR |
| 0               | 0.23021                   | 0.23171                                  | + 0.65 | 0.23171                | + 0.65 | 0.23171                          | + 0.65 | 0.23171                       | + 0.65 |
| 0               | 0.22684                   |  | + 2.15 |                        | + 2.15 |                                  | + 2.15 |                               | + 2.15 |
| 0.2             | 0.21491                   | 0.21492                                  | + 0.01 | 0.21715                | + 1.04 | 0.22007                          | + 2.40 | 0.21715                       | + 1.04 |
| 0.2             | 0.22385                   |  | - 3.99 |                        | - 2.99 |                                  | - 1.69 |                               | - 2.99 |
| 0.4             | 0.20466                   | 0.20136                                  | - 1.61 | 0.20430                | - 0.18 | 0.20843                          | + 1.84 | 0.20430                       | - 0.18 |
| 0.4             | 0.20103                   |  | + 0.16 |                        | + 1.63 |                                  | + 3.68 |                               | + 1.63 |
| 0.6             | 0.18897                   | 0.19027                                  | + 0.69 | 0.19290                | + 2.08 | 0.19680                          | + 4.14 | 0.19290                       | + 2.08 |
| 0.6             | 0.18727                   |  | + 1.60 |                        | + 3.01 |                                  | + 5.09 |                               | + 3.01 |
| 0.8             | 0.17840                   | 0.18112                                  | + 1.53 | 0.18270                | + 2.41 | 0.18516                          | + 3.79 | 0.18270                       | + 2.41 |
| 0.8             | 0.18019                   |  | + 0.52 |                        | + 1.39 |                                  | + 2.76 |                               | + 1.39 |
| I               | 0.17205                   | 0.17352                                  | + 0.85 | 0.17352                | + 0.85 | 0.17352                          | + 0.85 | 0.17352                       | + 0.85 |
| I               | 0.17803                   |  | - 2.53 |                        | - 2.53 |                                  | - 2.53 |                               | - 2.53 |
| %Error promedio |                           | 1.36                                     |        | 1.74                   |        | 2.63                             |        | 1.74                          |        |
| $\sum D^2$      |                           | $1.582 \times 10^{-4}$                   |        | $1.811 \times 10^{-4}$ |        | $3.809 \times 10^{-4}$           |        | $1.811 \times 10^{-4}$        |        |
| r               |                           | $3.63 \times 10^{-3}$                    |        | $3.88 \times 10^{-3}$  |        | $5.63 \times 10^{-3}$            |        | $3.88 \times 10^{-3}$         |        |

83

$$\% \text{ Error} = \left[ \frac{\text{calculado} - \text{experimental}}{\text{experimental}} \right] \times 100$$

El % Error promedio esta calculado con los valores absolutos del % Error

$$\sum D^2 = \sum (\text{calculado} - \text{experimental})^2$$

El error típico de la estima esta dado por la siguiente ecuación

$$r = \sqrt{\frac{\sum D^2}{n}}$$



ECUACION DE CORRELACION UTILIZANDO UN COEFICIENTE DE CORRECCION PARA LOS COEFICIENTES DE DIFUSION BINARIOS EN LA ECUACION DE WILKE.

La ecuación de correlación obtenida (ec. 3.4) puede ser relacionada con los coeficientes de difusión binarios, considerando los valores extremos de  $x_c^0$ , así para  $x_c^0=0$  el coeficiente de difusión  $D_{A-m}$  es igual a  $D_{AB}$ , ya que el componente C no se encuentra en la mezcla y esto se reduce a un sistema de difusión binario de A en B estancado, por lo que de la ecuación (3.4)

$$\frac{1}{D_{A-m}} = \frac{1}{D_{AB}} = a' \quad (3.5)$$

para  $x_c^0=1$  el coeficiente de difusión  $D_{A-m}$  es igual a  $D_{AC}$ , ya que el componente B no se encuentra en la mezcla y se tiene entonces un sistema de difusión binario de A en C estancado, y de la ecuación (3.4)

$$\frac{1}{D_{A-m}} = \frac{1}{D_{AC}} = a' + b' + c' \quad (3.6)$$

restando la ecuación (3.5) de la (3.6) se tiene

$$\frac{1}{D_{AC}} - \frac{1}{D_{AB}} = b' + c' \quad (3.7)$$

sustituyendo la ecuación (3.5) y (3.7) en la ecuación (3.4) junto con  $x_B^0 = 1 - x_c^0$ , y reacomodando se obtiene:

$$\frac{1}{D_{A-m}} = \frac{x_B^0}{D_{AB}} + \frac{x_c^0}{D_{AC}} - c'(x_c^0)(x_B^0) \quad (3.8)$$

que al ser comparada con la ecuación (2.38) de Wilke, se puede observar que el término  $-c(x_B^0)(x_c^0)$  viene a ser un factor de desviación de la ecuación de Wilke para el coeficiente de difusión  $D_{A-m}$ , el cual podemos denotar por  $\epsilon'$  quedando la ecuación anterior como:

$$\frac{1}{D_{A-m}} = \frac{x_B^0}{D_{AB}} + \frac{x_c^0}{D_{AC}} + \epsilon' \quad (3.9)$$



o reacomodándose puede quedar como:

$$\frac{1}{D_{A-m}} = \frac{x_B^0}{\Phi D_{AB}} + \frac{x_C^0}{\Phi D_{AC}} \quad (3.10)$$

donde

$$\Phi = \left[ 1 + \frac{\epsilon'}{\frac{x_B^0}{D_{AB}} + \frac{x_C^0}{D_{AC}}} \right]^{-1} \quad (3.11)$$

y

$$\epsilon' = -c^2(x_B^0)(x_C^0) \quad (3.12)$$

Comparando la ecuación (3.10) con la ecuación (2.38) de Wilke, se puede ver como  $\Phi$  viene a ser un coeficiente de corrección de los coeficientes de difusión binarios para la ecuación del coeficiente de difusión efectivo de A en la mezcla para sistemas multi componentes.

#### PROPOSICION DE UNA ECUACION PARA EL CALCULO DE EL FACTOR DE DESVIACION. $\epsilon'$

Una ecuación para el factor de desviación de la ecuación de Wilke ( $\epsilon'$ ) puede ser obtenido de una forma aproximada, haciendo las siguientes consideraciones.

Cuando se tiene un sistema de difusión de A en B y C estancados, al irse difundiendo las moléculas de A a través de la capa, en la dirección de  $z_0$  a  $z_1$ , las moléculas de A chocaran con las moléculas de la capa estancada provocando una pequeña difusión de  $z_0$  a  $z_1$ , que a su vez origina una concentración mayor de B y C en  $z_1$ , y al existir este gradiente de concentración provocará una difusión de B y C en el sentido contrario, (de  $z_1$  a  $z_0$ ): como estos flujos de difusión son muy pequeños se puede suponer que el flujo de difusión de las moléculas de la capa B y C de  $z_0$  a  $z_1$ , debidas a el choque de las moléculas de A con la capa, es igual a el flujo de difusión de las moléculas de la capa B y C de  $z_1$  a  $z_0$  debidas a el gradiente de concentración provocado, y por lo tanto  $N_B$  y  $N_C$  serán siempre cero, y además los perfiles de concentra---

ción serán siempre los mismos que los considerados en un sistema - donde se difunde A en una capa de B y C totalmente "estática", pero en cambio las pequeñas perturbaciones en la capa debida a estos choques haran que las moléculas de A tengan que recorrer un camino más difícil, por lo que la desviación  $\epsilon'$  que viene a ser una resistencia a la difusión de A en la mezcla, va a depender en gran medida de:

1ª El número de choques o colisiones de A con A, de A con las moléculas de la capa B y C, y de los choques entre B y C. Así, - cuando  $x_{A_0}$  es pequeño (y por lo tanto  $\Delta x_{A_0}$ ) el número de colisiones es menor y  $\epsilon'$  también lo será, y cuando  $x_{A_0}$  es más grande, - el número de colisiones es mayor y  $\epsilon'$  también será más grande, - por lo tanto puede considerarse a  $\epsilon'$  como directamente proporcional a el gradiente de concentración de A, o sea  $\Delta x_A$ ,

$$\epsilon' \propto \Delta x_A$$

2ª Además, el número de colisiones y por lo tanto también  $\epsilon'$  va a depender de las áreas transversales que presentan las moléculas, las cuales pueden ser calculadas a partir de los diámetros de colisión  $\sigma$ , así la fracción que representan las áreas de las moléculas de A del total puede obtenerse de forma aproximada como  $\frac{x_{A_0} \sigma_A^2}{\bar{\sigma}^2}$ , donde  $\bar{\sigma}^2 = \frac{1}{3}(\sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \sigma_C^2)$  y por lo tanto

$$\epsilon' \propto \frac{x_{A_0} \sigma_A^2}{\bar{\sigma}^2}$$

3ª Como el impulso alcanzado por las moléculas de la capa B y C, en las colisiones va a depender en cierta forma de los pesos moleculares de los gases del sistema y de la proporción en que se encuentre el del componente A, esta puede encontrarse de una forma aproximada como  $x_{A_0} M_A / \bar{M}$  considerando  $\bar{M} = \frac{1}{3}(M_A + M_B + M_C)$ , por lo tanto

$$\epsilon' \propto \frac{x_{A_0} M_A}{\bar{M}}$$

4ª  $\epsilon'$  va a ser proporcional a las resistencias presentadas a el flujo de A, por el componente B y por el componente C, -

o sea

$$\left(\frac{x_B^0}{D_{AB}}\right) \quad \text{y} \quad \left(\frac{x_C^0}{D_{AC}}\right)$$

y por lo tanto

$$E' \propto \left(\frac{x_B^0}{D_{AB}}\right) \left(\frac{x_C^0}{D_{AC}}\right)$$

5<sup>a</sup> Para sistemas en los que las  $D_{ij}$  son todas iguales,  $E'$  debe ser cero, ya que  $D_{i-m} = D_{ij}$  por lo que se puede considerar a  $E'$  proporcional a  $(D_{AB} - D_{AC})$ . Para  $D_{AB} > D_{AC}$  ya que  $E'$  es positivo, por lo tanto

$$E' \propto (D_{AB} - D_{AC})$$

Así se puede llegar a la siguiente relación

$$E' \propto \Delta x_A \left(\frac{x_{A_0} \sigma_A^2}{\bar{\sigma}^2}\right) \left(\frac{x_{A_0} M_A}{\bar{M}}\right) (D_{AB} - D_{AC}) \left(\frac{x_B^0}{D_{AB}}\right) \left(\frac{x_C^0}{D_{AC}}\right)$$

o introduciendo una constante de proporcionalidad aproximadamente igual a 1, se llega a la siguiente ecuación

$$E' = -\Delta x_A \left(\frac{x_{A_0} \sigma_A^2}{\bar{\sigma}^2}\right) \left(\frac{x_{A_0} M_A}{\bar{M}}\right) \left(\frac{1}{D_{AB}} - \frac{1}{D_{AC}}\right) x_B^0 x_C^0 \quad (3.13)$$

donde

$$\Delta x_A = x_{A_0} - x_{A_1}$$

$$\bar{M} = \frac{1}{3} (M_A + M_B + M_C)$$

$$\bar{\sigma}^2 = \frac{1}{3} (\sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \sigma_C^2)$$

$$\text{y } D_{AB} > D_{AC}$$

y de la ecuación de  $E'$  (de ec.3.12) comparada con la ecuación (3.13) se obtiene para  $c'$

$$c' = \Delta x_A \left(\frac{x_{A_0} \sigma_A^2}{\bar{\sigma}^2}\right) \left(\frac{x_{A_0} M_A}{\bar{M}}\right) \left(\frac{1}{D_{AB}} - \frac{1}{D_{AC}}\right) \quad (3.14)$$

Utilizando la ecuación (3.14) se puede calcular  $C'$  y compararlo con el obtenido a partir de la ecuación ajustada con los datos experimentales. Así, para cada sistema se tiene

- $\sigma = 3.681 \text{ \AA}$  (Nitrógeno)
- $\sigma = 3.996 \text{ \AA}$  (Dióxido de carbono)
- $\sigma = 5.270 \text{ \AA}$  (Benceno)
- $\sigma = 5.485 \text{ \AA}$  (Acetona)
- $\sigma = 4.455 \text{ \AA}$  (Etanol)

TABLA DE COMPARACION DEL VALOR CALCULADO DE  $c'$ , A PARTIR DE LA ECUACION PROPUESTA (ec. 3.14), CON EL OBTENIDO A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES.

| SISTEMA                                    | $c'$ [seg/cm <sup>2</sup> ]<br>(obtenido de la curva ajustada a partir de datos experimentales) | $c'$ [seg/cm <sup>2</sup> ]<br>(obtenido por la ecuación propuesta ec. (3.14)) |
|--|---|--|
| BENCENO - N <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub> | - 2.017968  | - 1.921000   |
| ACETONA - N <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub> | - 1.375908  | - 1.2920027  |
| ETANOL - N <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub>  | - 0.298388  | - 0.3849461  |

CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION MULTICOMPONENTE  $D_{ij}$   
 Y DEL FLUJO DE DIFUSION  $N_A$  A PARTIR DE LA ECUACION DE CURTISS-  
 -HIRSCHFELDER.

Los coeficientes de difusión multicomponente  $D_{ij}$  de Curtiss-Hirschfelder para un sistema de tres componentes, esta dado por la ecuación (73), donde puede observarse como son una función de los coeficientes de difusión binarios  $D_{AB}$ ,  $D_{AC}$ ,  $D_{BC}$ ; de los pesos moleculares  $M_B, M_C$ ; y de las concentraciones  $x_A$ ,  $x_B$  y  $x_C$ , las cuales varían a lo largo de la capa de gases donde se lleva a cabo la difusión, por lo que es necesario conocer los perfiles de la concentración.

Los perfiles de concentración para un sistema de difusión de A a través de B y C estancados, están dados por las ecuaciones (2.15) y (2.16):

$$x_B = x_{B_0} \left( \frac{x_{B\delta}}{x_{B_0}} \right)^{\frac{2}{3}}$$

$$x_C = x_{C_0} \left( \frac{x_{C\delta}}{x_{C_0}} \right)^{\frac{2}{3}}$$

donde  $x_{B\delta}$  y  $x_{C\delta}$  son las concentraciones en la parte superior de la celda, por lo que

$$x_{B\delta} = x_{B_1} = x_B^0$$

$$x_{C\delta} = x_{C_1} = x_C^0$$

siendo conocidas. Las concentraciones  $x_{B_0}$  y  $x_{C_0}$  son las concentraciones en el punto cero, o sea en la interfase líquido-gas, las cuales pueden ser calculadas con las ecuaciones (2.19) y (2.20)

$$x_{B_0} = x_B^0 (1 - x_{A_0})$$

$$x_{C_0} = x_C^0 (1 - x_{A_0})$$

donde  $x_{A_0}$  es la concentración del componente A en la interfase y se puede calcular por la ecuación

$$x_{A_0} = \frac{P_A(\tau)}{P}$$

$\xi$  es la altura reducida en función del espesor de la capa de difusión  $\delta$  y la altura  $z$

$$\xi = \frac{z - z_0}{z_1 - z_0} = \frac{z}{\delta}$$

por lo que  $\xi$  va de cero para  $z=0$ , a 1 para  $z=\delta$

Los coeficientes de difusión  $D_{ij}$  serán (ec. 73):

$$D_{AB} = D_{AB} \left\{ 1 + \frac{x_C [(M_C/M_B) D_{AC} - D_{AB}]}{x_A D_{BC} + x_B D_{AC} + x_C D_{AB}} \right\}$$

$$D_{AC} = D_{AC} \left\{ 1 + \frac{x_B [(M_B/M_C) D_{AB} - D_{AC}]}{x_A D_{BC} + x_B D_{AC} + x_C D_{AB}} \right\}$$

Para el sistema BENCENO -  $N_2$  -  $CO_2$ ; donde el componente A es el Benceno, el componente B el  $N_2$  y el componente C el  $CO_2$ ; tenemos los siguientes datos:

$$T = 60^\circ C$$

$$P = 596.34 \text{ mm Hg}$$

$$M_B = 28.014 \text{ g/g.mol}$$

$$M_C = 44.0098 \text{ g/g.mol}$$

$$D_{AB} = 0.17291 \text{ cm}^2/\text{seg} \quad (\text{de los datos experimentales})$$

$$D_{AC} = 0.11405 \text{ cm}^2/\text{seg} \quad (\text{de los datos experimentales})$$

$$D_{BC} = 0.263 \text{ cm}^2/\text{seg} \quad (\neq)$$

( $\neq$ ) el coeficiente de difusión binario  $N_2 - CO_2$  es publicado como  $D_0 = 0.171 \text{ cm}^2/\text{seg}$  a  $P_0 = 1 \text{ atm}$  y  $T_0 = 299^\circ K$ , en referencia I2, y fue corregido para  $P$  y  $T$  utilizando la ecuación propuesta en "Tablas Críticas Internacionales" (referencia II), dada como:  $D = D_0 (P_0/P) (T/T_0)^m$ , usando  $m = 1.75$  ( $T$  y  $T_0$  dado en  $^\circ K$ ).

Así, por ejemplo para la corrida 52, en la que se hace pasar una corriente de gases, en la parte superior de la celda, con una composición en volumen de 60%  $N_2$  y 40%  $CO_2$ , se tiene en la parte superior ( $\xi = 1$ ):

$$x_{B_1} = 0.6 \quad \text{y} \quad x_{C_1} = 0.4$$

$$\therefore x_{B_5} = 0.6 \quad \text{y} \quad x_{C_5} = 0.4$$

y como en este punto  $x_{A_1} = x_{A_5} = 0$ ,

$$\therefore x_B^0 = \frac{x_{B_5}}{1 - x_{A_5}} = 0.6$$

$$\text{y} \quad x_C^0 = \frac{x_{C_5}}{1 - x_{A_5}} = 0.4$$

Por otra parte en el punto cero, o sea en la interfase líquido-gas ( $\xi=0$ )

$$x_{A_0} = \frac{P_{A_0}^0}{P} = 0.6567$$

por lo tanto de la ecuación (2.19) y (2.20)

$$x_{B_0} = x_B^0 (1 - x_{A_0}) = 0.20598$$

$$x_{C_0} = x_C^0 (1 - x_{A_0}) = 0.13732$$

y utilizando las ecuaciones (2.15) y (2.16) se puede calcular los perfiles de concentración a lo largo de toda la capa de difusión, y con estos los coeficientes de difusión  $D_{AB}$  y  $D_{AC}$ .

Así para  $x_B^0 = 0.6$  y  $x_C^0 = 0.4$ , se tiene

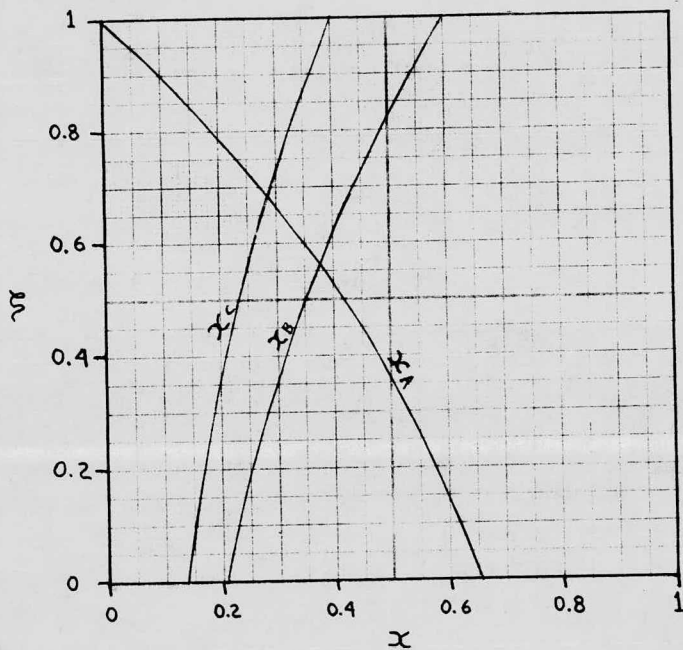
| $\xi$ | $x_A$   | $x_B$   | $x_C$   | $D_{AB}$ | $D_{AC}$ |
|-------|---------|---------|---------|----------|----------|
| 0     | 0.65670 | 0.20598 | 0.13732 | 0.173586 | 0.113624 |
| 0.1   | 0.61796 | 0.22922 | 0.15282 | 0.173680 | 0.113565 |
| 0.2   | 0.57485 | 0.25509 | 0.17006 | 0.173789 | 0.113496 |
| 0.3   | 0.52688 | 0.28387 | 0.18925 | 0.173917 | 0.113416 |
| 0.4   | 0.47350 | 0.31590 | 0.21060 | 0.174069 | 0.113320 |
| 0.5   | 0.41408 | 0.35155 | 0.23437 | 0.174250 | 0.113206 |
| 0.6   | 0.34797 | 0.39122 | 0.26081 | 0.174470 | 0.113068 |
| 0.7   | 0.27440 | 0.43536 | 0.29024 | 0.174738 | 0.112899 |
| 0.8   | 0.19252 | 0.48449 | 0.32299 | 0.175073 | 0.112688 |
| 0.9   | 0.10140 | 0.53916 | 0.35944 | 0.175500 | 0.112419 |
| I     | 0       | 0.6     | 0.4     | 0.176058 | 0.112068 |

Estos mismos datos se presentan en las gráficas siguientes:

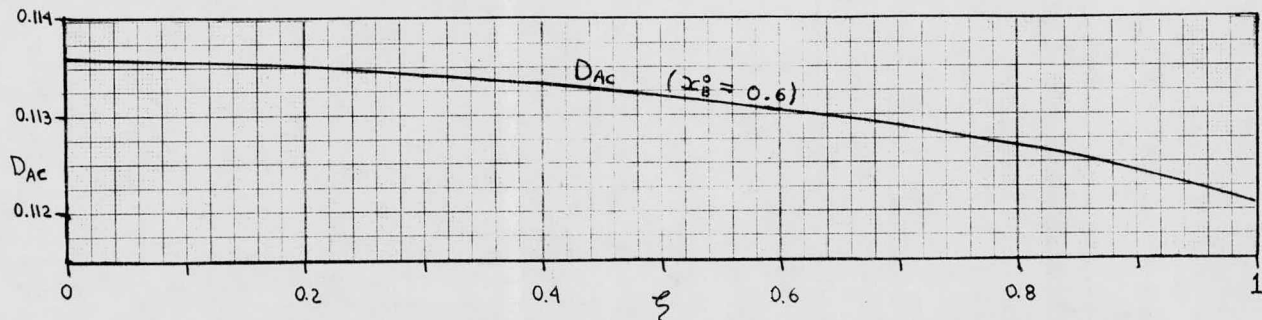
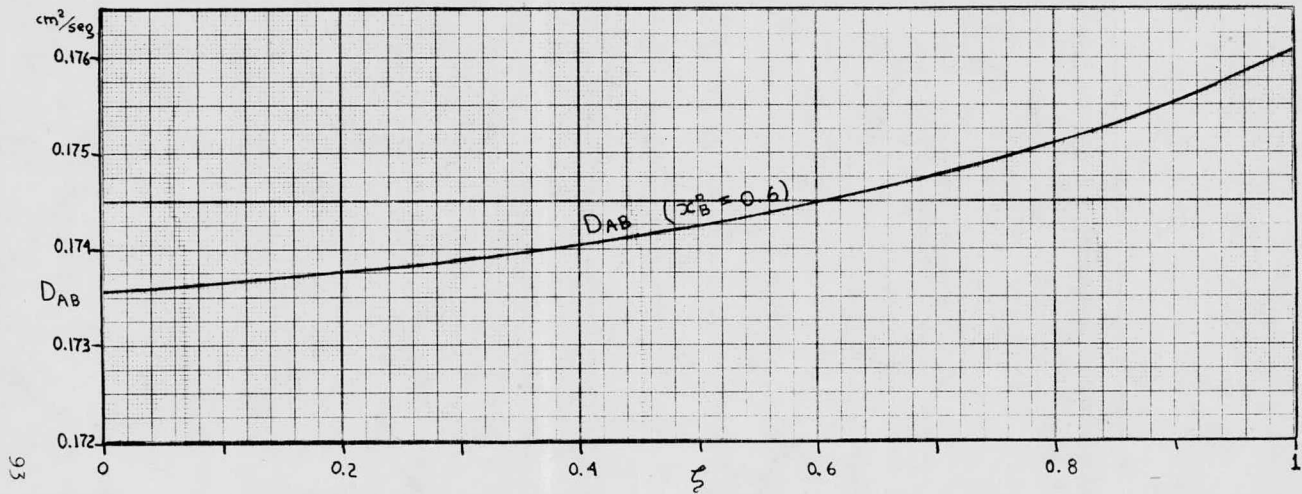
PERFILES DE CONCENTRACION PARA EL SISTEMA:

BENCENO(A) - N<sub>2</sub>(B) - CO<sub>2</sub>(C).

CON  $x_B^0 = 0.6$  (  $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 596.34\text{ mm Hg}$  ).

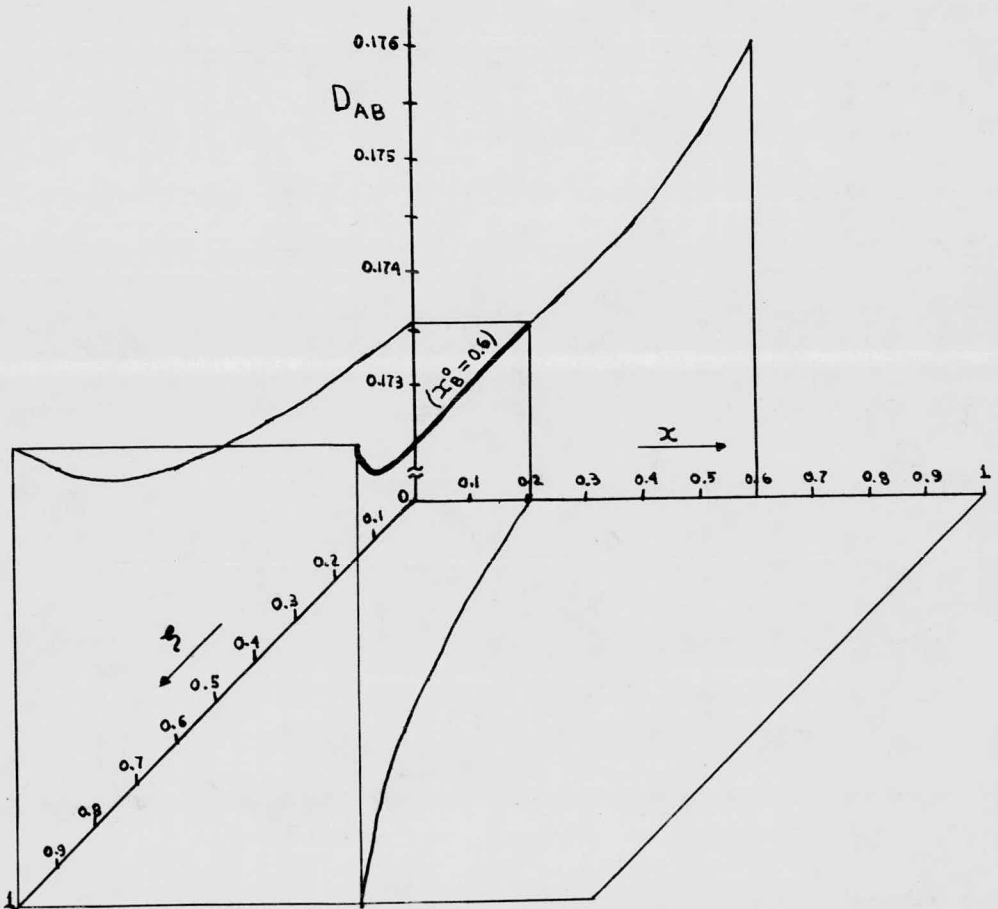




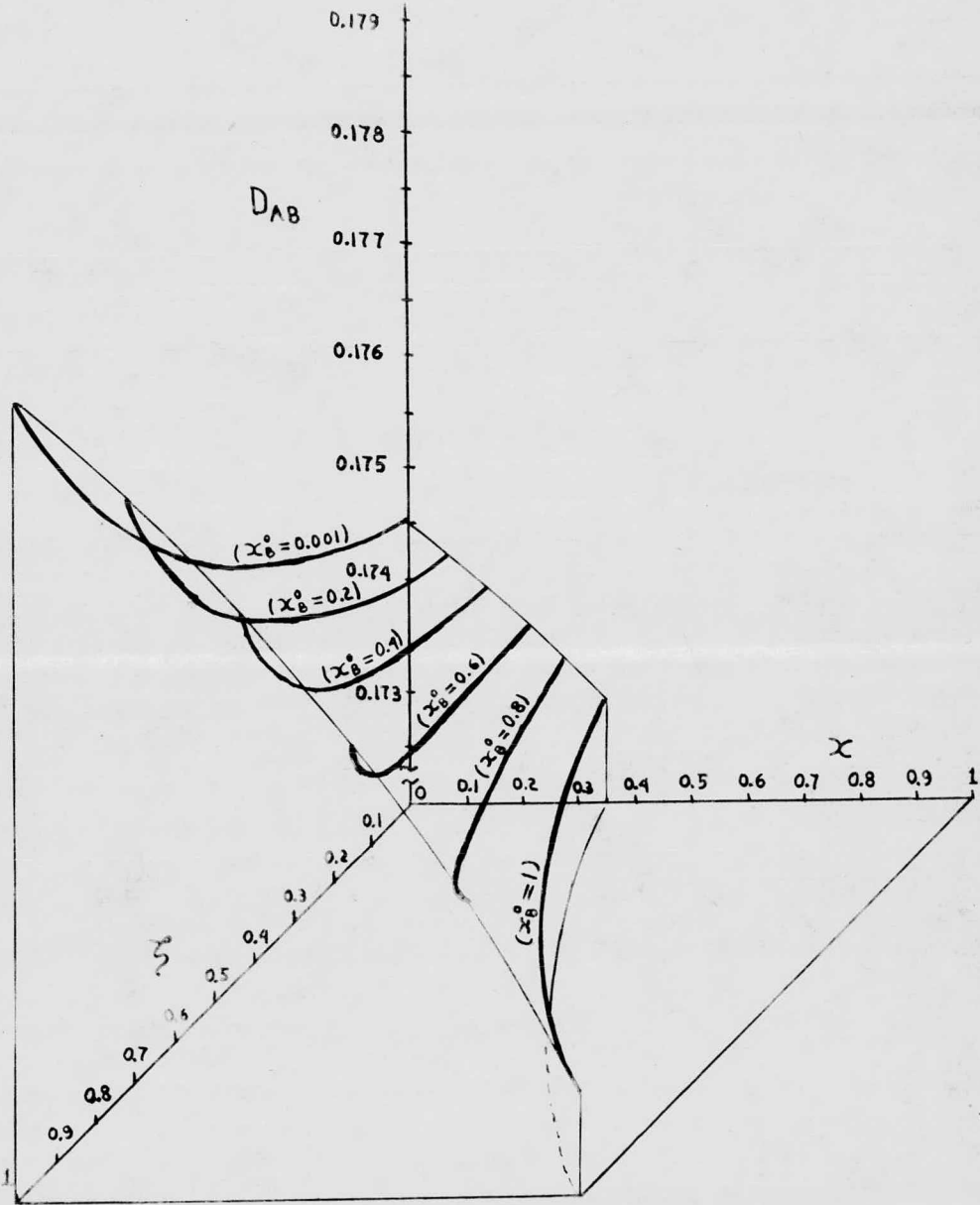


COEFICIENTES DE DIFUSION  $D_{AB}$  Y  $D_{AC}$ , MULTICOMPONENTES DE CURTISS-HIRSCHFELDER  
 PARA EL SISTEMA BENCENO(A) -  $N_2$ (B) -  $CO_2$ (C). CON  $x_B^0 = 0.6$  ( $T = 60^\circ C$ ,  $P = 596.34$  mm Hg).

COEFICIENTE DE DIFUSION MULTICOMPONENTE  $D_{AB}$  DE CURTISS-HIRSCH  
 FELDER DEL SISTEMA BENCENO(A) -  $N_2$ (B) -  $CO_2$ (C), CON  $x_B^0 = 0.6$   
 (  $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 596.34\text{ mm Hg}$  ).



COEFICIENTES DE DIFUSION MULTICOMPONENTE  $D_{AB}$  DE CURTISS-HIRSCH  
 FELDER DEL SISTEMA BENCENO(A) -  $N_2$ (B) -  $CO_2$ (C). (  $T = 60^\circ C$  ,  
 $P = 596.34 \text{ mm Hg}$  ).



En las gráficas se observa como varían los  $D_{ij}$  conforme varía la concentración a lo largo de la trayectoria de la difusión, por lo que los coeficientes de difusión multicomponente  $D_{ij}$  son una función de la concentración y por lo tanto de la posición en la trayectoria de la difusión.

Para este mismo sistema el coeficiente de difusión efectivo -  $D_{A-m}$  propuesto por Wilke para la ecuación de flujo de Stefan-Maxwell es: (de ecuación (2.37))

$$\frac{1-x_A}{D_{A-m}} = \frac{x_B}{D_{AB}} + \frac{x_C}{D_{AC}}$$

o sea (de ecuación (2.38))

$$D_{A-m} = \frac{1}{\frac{x_B/(1-x_A)}{D_{AB}} + \frac{x_C/(1-x_A)}{D_{AC}}} = \frac{1}{\frac{x_B^0}{D_{AB}} + \frac{x_C^0}{D_{AC}}}$$

y como  $x_B^0$  y  $x_C^0$  al igual que  $D_{AB}$  y  $D_{AC}$ , son constantes,  $D_{A-m}$  también lo será y éste no dependerá de la posición en la trayectoria de la difusión. Así para  $x_B^0 = 0.6$  y  $x_C^0 = 0.4$

$$D_{A-m} = \frac{1}{\frac{0.6}{0.17291} + \frac{0.4}{0.11405}} = 0.14332 \text{ cm}^2/\text{seg}$$

Los coeficientes de difusión multicomponentes  $D_{ij}$  de las ecuaciones de Curtiss-Hirschfelder, son diferentes de los coeficientes de difusión multicomponentes establecidos en las ecuaciones de Stefan-Maxwell, por lo que no se pueden comparar, pero en cambio sí se pueden comparar los flujos de difusión  $N_A$  obtenidos a partir de estas ecuaciones.

El flujo de difusión molar  $N_A$ , en un sistema de difusión de A en B y C estancados, en función de los coeficientes de difusión multicomponentes  $D_{ij}$ , se puede calcular con la ecuación (2.36) que al usar una altura reducida  $\zeta$ , se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{N_A \delta}{c} \int_0^1 d\xi = \int_{x_{B0}}^{x_{Bf}} \left[ \frac{M_B D_{AB}}{M - x_A M_A} \right] dx_B + \int_{x_{C0}}^{x_{Cf}} \left[ \frac{M_C D_{AC}}{M - x_A M_A} \right] dx_C$$

donde el primer término del segundo miembro de la ecuación es la contribución del flujo de difusión de A debido a B,  $(N_A \delta / c)_B$ ; y el segundo término la contribución debida a C; o sea

$$\frac{N_A \delta}{c} = \left( \frac{N_A \delta}{c} \right)_B + \left( \frac{N_A \delta}{c} \right)_C$$

como  $D_{AB}$  y  $D_{AC}$  varía en una forma compleja con la concentración de  $x_A$ ,  $x_B$  y  $x_C$ , la integración de esta ecuación puede obtenerse por un método aproximado ya sea gráfico o numérico.

Si graficamos  $M_B D_{AB} / (M - x_A M_A)$  contra  $x_B$ , el área bajo esta curva desde  $x_{B0}$  hasta  $x_{Bf}$  nos dará  $(N_A \delta / c)_B$ ; y de igual forma graficando  $M_C D_{AC} / (M - x_A M_A)$  contra  $x_C$ , el área bajo esta curva desde  $x_{C0}$  hasta  $x_{Cf}$  nos dará  $(N_A \delta / c)_C$ .

De igual forma puede ser obtenido por un método de integración numérico aproximado, tal como:

$$\int_1^n \bar{Y} dX \cong \frac{Y_1 + Y_2}{2} (X_2 - X_1) + \frac{Y_2 + Y_3}{2} (X_3 - X_2) + \dots + \frac{Y_{n-1} + Y_n}{2} (X_n - X_{n-1}) = \sum \bar{Y} \Delta X$$

| $\xi$ | $x_A$   | $x_B$   | $x_C$   | $\frac{M_B D_{AB}}{M - x_A M_A}$ | $\frac{M_C D_{AC}}{M - x_A M_A}$ |
|-------|---------|---------|---------|----------------------------------|----------------------------------|
| 0     | 0.65670 | 0.20598 | 0.13732 | 0.411625                         | 0.423284                         |
| 0.1   | 0.61796 | 0.22922 | 0.15282 | 0.370084                         | 0.380162                         |
| 0.2   | 0.57485 | 0.25509 | 0.17006 | 0.332768                         | 0.341408                         |
| 0.3   | 0.52688 | 0.28387 | 0.18925 | 0.299248                         | 0.306576                         |
| 0.4   | 0.47350 | 0.31590 | 0.21060 | 0.269144                         | 0.275260                         |
| 0.5   | 0.41408 | 0.35155 | 0.23437 | 0.242100                         | 0.247096                         |
| 0.6   | 0.34797 | 0.39122 | 0.26081 | 0.217829                         | 0.221773                         |
| 0.7   | 0.27440 | 0.43536 | 0.29024 | 0.196043                         | 0.198989                         |
| 0.8   | 0.19252 | 0.48449 | 0.32299 | 0.176502                         | 0.178477                         |
| 0.9   | 0.10140 | 0.53916 | 0.35944 | 0.158991                         | 0.159996                         |
| I     | 0       | 0.6     | 0.4     | 0.143323                         | 0.143323                         |

y la integración numérica aproximada nos da:

$$\frac{N_A \delta}{c} = \left( \frac{N_A \delta}{c} \right)_B + \left( \frac{N_A \delta}{c} \right)_C = 9.126079 \times 10^{-2} + 6.197429 \times 10^{-2} \\ = 0.15323508 \text{ cm}^2/\text{seg}$$

Por otra parte también puede obtenerse el flujo de difusión  $N_A$  a partir de la ecuación de Stefan-Maxwell utilizando el coeficiente de difusión efectivo  $D_{A-m}$  de Wilke, dada por la ecuación (2.39) y utilizando una altura reducida  $\xi$  se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{N_A \delta}{c} = D_{A-m} \ln \left| \frac{1-x_{A1}}{1-x_{A0}} \right| = \frac{1}{\frac{x_B^0}{D_{AB}} + \frac{x_C^0}{D_{AC}}} \ln \left| \frac{1-x_{A1}}{1-x_{A0}} \right|$$

y para este sistema con  $x_B^0 = 0.6$ ,  $x_C^0 = 0.4$  se tiene

$$\frac{N_A \delta}{c} = \frac{1}{\frac{0.6}{0.17291} + \frac{0.4}{0.11405}} \ln \left| \frac{1-0}{1-0.6567} \right| = 0.15323387 \text{ cm}^2/\text{seg}$$

la cual da valores iguales, ya que la ecuación de Curtiss-Hirschfelder es equivalente a la ecuación de flujo de Stefan-Maxwell; por lo que la desviación que pudiera obtenerse, respecto a los datos experimentales, al usarse la ecuación de Curtiss-Hirschfelder con los  $D_{ij}$ , es igual a la desviación presentada al usarse la ecuación de Stefan-Maxwell con el coeficiente de difusión  $D_{A-m}$  de Wilke.

Un valor para el flujo de difusión  $N_A$ , y el coeficiente de difusión multicomponente  $D_{ij}$  que se apegue más a los datos experimentales, puede obtenerse utilizando en las ecuaciones de  $D_{ij}$ , los coeficientes de difusión binarios  $D_{ij}$  corregidos por  $\Phi$ . Donde  $\Phi$  está dado por las ecuaciones (3.11) y (3.12), utilizando el valor de  $c'$  obtenido de los datos experimentales o  $c'$  calculado de la ecuación (3.14).

Así, para el sistema Benceno -  $N_2$  -  $CO_2$ , el valor de la -

constante  $c'$  de la ecuación de correlación calculados a partir de los datos experimentales es

$$c' = -2.0179680 \quad \text{seg/cm}^2$$

y para  $x_B^0 = 0.6$  ,  $x_C^0 = 0.4$

$$\varepsilon' = -c'(x_B^0)(x_C^0) = 0.48431232 \quad \text{seg/cm}^2$$

y

$$\Phi = \left[ 1 + \frac{\varepsilon'}{\frac{x_B^0}{D_{AB}} + \frac{x_C^0}{D_{AC}}} \right] = 0.93509234$$

y sustituyendo  $\Phi D_{ij}$  en vez de  $D_{ij}$  en la ecuación de  $D_{ij}$  , se obtiene

$$D_{AB} = \Phi D_{AB} \left\{ 1 + \frac{x_C [(M_C/M_B) D_{AC} - D_{AB}]}{x_A D_{BC} + x_B D_{AC} + x_C D_{AB}} \right\}$$

o sea  $D_{AB}$  corregido es igual a  $\Phi (D_{AB} \text{ (teórico)})$ , de igual forma para  $D_{AC}$  ; y al ser sustituidos en la ecuación de flujo se tiene

$$\frac{N_A \delta}{c} = \int_{x_{B0}}^{x_{B\delta}} \left[ \frac{M_B \Phi D_{AB}}{M - x_A M_A} \right] dx_B + \int_{x_{C0}}^{x_{C\delta}} \left[ \frac{M_C \Phi D_{AC}}{M - x_A M_A} \right] dx_C$$

obteniéndose

$$\frac{N_A \delta}{c} = 0.14328782 \quad \text{cm}^2/\text{seg}$$

de igual forma puede calcularse utilizando  $\Phi$  con  $c'$  obtenido de la ecuación (3.I4)

$$c' = -1.921 \quad \text{seg/cm}^2$$

y para

$$x_B^0 = 0.6 \quad , \quad x_C^0 = 0.4$$

$$E' = -c'(x_B^0)(x_C^0) = 0.46104 \quad \text{seg/cm}^2$$

y

$$\Phi = 0.93801798$$

y finalmente

$$\frac{N_{AS}}{c} = 0.14373726 \quad \text{cm}^2/\text{seg}$$

Con el coeficiente de difusión de Stephen A. Shain se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{N_{AS}}{c} &= \frac{[(1-x_A)]_{lm}}{\left[\frac{x_B}{D_{AB}} + \frac{x_C}{D_{AC}}\right]_{lm}} \ln \left| \frac{1-x_{A1}}{1-x_{A0}} \right| = D_{A-m} \ln \left| \frac{1-x_{A1}}{1-x_{A0}} \right| \\ &= 0.15323387 \quad \text{cm}^2/\text{seg} \end{aligned}$$

Con el coeficiente de difusión de Hougen-Watson.

$$\begin{aligned} \frac{N_{AS}}{c} &= \frac{\bar{x}_B D_{AB} + \bar{x}_C D_{AC}}{1-\bar{x}_A} \ln \left| \frac{1-x_{A1}}{1-x_{A0}} \right| = \bar{D}_{A-m} \ln \left| \frac{1-x_{A1}}{1-x_{A0}} \right| \\ &= 0.15969474 \quad \text{cm}^2/\text{seg} \end{aligned}$$

y con el coeficiente de difusión Experimental  $D_{A-m}$   
para  $x_C^0 = 0.4$  (corrida 52)

$$D_{A-m} = 0.13209 \quad \text{cm}^2/\text{seg}$$

$$\frac{N_{AS}}{c} = D_{A-m} \ln \left| \frac{1-x_{A1}}{1-x_{A0}} \right| = 0.1412241 \quad \text{cm}^2/\text{seg}$$



A continuación se presentan estos datos en una tabla:

TABLA DE COMPARACION DE  $N_{A\delta}/c$  CALCULADOS POR LOS DIFERENTES METODOS, CON EL OBTENIDO DE  $D_{A-m}$  EXPERIMENTAL. SISTEMA: BENCENO -  $N_2$  -  $CO_2$  (  $x_B^o = 0.6$  ,  $x_C^o = 0.4$  ,  $T = 60$  °C ,  $P = 596.34$  mm Hg ).

| METODO                    | $N_{A\delta}/c$<br>[cm <sup>2</sup> /seg] | % Error |
|---------------------------|---|---------|
| EXPERIMENTAL (corrida 52) | 0.141224                                  |         |
| CORRELACION ( † )         | 0.143288                                  | + 1.46  |
| CORRELACION ( † † )       | 0.143737                                  | + 1.78  |
| CURTISS-HIRSCHFELDER      | 0.153255                                  | + 8.50  |
| WILKE                     | 0.153234                                  | + 8.50  |
| STEPHEN A. SHAIN          | 0.153234                                  | + 8.50  |
| HOUGEN-WATSON             | 0.159695                                  | + 13.08 |

( † ) corrigiendo los  $D_{ij}$  con  $\bar{V}$  , utilizando  $c'$  a partir de los datos experimentales

( † † ) corrigiendo los  $D_{ij}$  con  $\bar{V}$  , utilizando  $c'$  calculado a partir de la ecuación (3.14)

## V.- COMENTARIOS Y CONCLUSIONES.

### COMENTARIOS.

Después de buscar en la literatura sustancias que tuvieran coeficientes de difusión grandes para ser más fácilmente observables, así como ver que tipos de gases se podrían utilizar, sin que se presentara reacción química entre ellos, y fueran accesibles en cuanto al fácil manejo y costos bajos, se seleccionó como sustancias: Acetona, Benceno y Etanol para difundirse en una mezcla de gases: Nitrógeno-Dióxido de Carbono.

Trabajando con la celda se observó que a tiempos relativamente cortos las lecturas de nivel del líquido eran muy pequeñas pudiéndose tener mas error en los valores tomados, por lo que se escogio un tiempo de duración de cada corrida de aproximadamente dos horas, tomándose lecturas a diferentes tiempos sobre una misma corrida, seleccionándose así: 1 h, 1 h y 15 min, 1 h y 30 min, 1 h y 40 min, 1 h y 45 min, 1 h y 50 min, 1 h y 55 min y 2 h; obteniéndose los coeficientes de difusión a estos tiempos y después haciendo un promedio con el fin de minimizar el error posible de la lectura de datos.

La celda de difusión fue probada inicialmente con el sistema binario Etanol-Aire, utilizando una bomba de vacío para proporcionar la corriente de aire. Así se obtuvieron coeficientes de difusión a diferentes temperaturas, los cuales se corrigieron por presión y temperatura y se compararon con el publicado en la referencia 10, como se muestra en la tabla siguiente:

#### SISTEMA ETANOL-AIRE

| corrida | t(°C) | P(mm. Hg) | D(cm <sup>2</sup> /seg) | Do(cm <sup>2</sup> /seg) | D <sub>0</sub> <sup>*</sup> (cm <sup>2</sup> /seg) | %Error |
|---------|-------|-----------|-------------------------|--------------------------|--|--------|
| 8       | 40    | 586       | 0.1787                  | 0.1248                   | 0.132  | 5.45   |
| 9       | 45    | 586       | 0.1846                  | 0.1249                   |  | 5.38   |
| 5       | 50    | 586       | 0.1852                  | 0.1214                   |  | 8.03   |
| 6       | 55    | 586       | 0.1985                  | 0.1262                   |  | 4.39   |

$$\% \text{ Error} = [(D_0 - D_0^*)/D_0^*] \cdot 100$$

$D_0^*$  coeficiente de difusión publicado en referencia IO  
a  $T_0 = 298 \text{ }^\circ\text{K}$  y  $P_0 = 1 \text{ atm}$  .

$D_0$  coeficientes de difusión corregidos por  $D_0 = D(P/P_0)(T_0/T)^m$   
a  $T_0 = 298 \text{ }^\circ\text{K}$  y  $P_0 = 1 \text{ atm}$  , con  $m=2$  (referencia II).

Como puede observarse los valores obtenidos son aceptables.

La velocidad mínima de la corriente de gases que se hace pasar transversalmente al tubo capilar, debe ser tal que sea capaz de arrastrar a todas las moléculas del gas que se difunde a través de la capa que han logrado llegar hasta la parte superior de la celda, y la velocidad máxima debe ser tal que no llegue a provocar perturbaciones sobre la capa estancada de gases que se encuentra en el tubo capilar; por lo que para poder seleccionar la velocidad de flujo de operación de los gases en la celda se probó con un sistema Acetona-Aire a una temperatura fija y variando la velocidad de flujo de los gases de 15.7 a 39.3  $\text{cm}^3/\text{seg}$  no obteniendo una significativa variación en los coeficientes de difusión, por lo que se fijó como velocidad de flujo de operación 23.6  $\text{cm}^3/\text{seg}$  dando como resultado una presión manométrica del sistema de 10.34 mm Hg (140 mm  $\text{H}_2\text{O}$ ).

#### SISTEMA ACETONA-AIRE

| gasto( $\text{cm}^3/\text{seg}$ ) | corrida | T( $^\circ\text{K}$ ) | P(mm Hg) | D ( $\text{cm}^2/\text{seg}$ ) |
|-----------------------------------|---------|-----------------------|----------|--------------------------------|
| 15.73                             | 10      | 299.16                | 586      | 0.1308                         |
| 23.6                              | 11      | 299.16                | 586      | 0.1324                         |
| 31.46                             | 12      | 299.16                | 586      | 0.1321                         |
| 39.33                             | 13      | 299.16                | 586      | 0.1313                         |

Conforme se van consumiendo los gases la presión interna del cilindro disminuye, y por lo tanto la velocidad de flujo y la presión manométrica; en base a esto se fijó un rango de operación entre 135 y 145 mm  $\text{H}_2\text{O}$  de presión manométrica, observándose como después de aproximadamente 5 minutos de haberse fijado a

145 mm H<sub>2</sub>O esta bajaba a 135 mm H<sub>2</sub>O, por lo que se tenía que abrir un poco más la llave reguladora de la corriente del gas para volver a establecer los 145 mm H<sub>2</sub>O de presión manométrica.

Los sistemas ternarios utilizados fueron:

Etanol - N<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>

Acetona - N<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>

Benceno-N<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>

Materiales:

| Substancias                           | Características                  | Procedencia               | p.e. (°C)<br>(760 mmHg) | p.e. (°C)<br>(586 mmHg) |
|---------------------------------------|----------------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Etanol                                | Absoluto 99.8%<br>Grado Reactivo | Merk-<br>México, S.A.     | 78.4°C                  | 72.32°C                 |
| Acetona                               | Grado Reactivo                   | Merk-<br>México, S.A.     | 56.5°C                  | 49.5 °C                 |
| Benceno                               | Reactivo Analítico               | J.T. Backer               | 80.1°C                  | 71.81°C                 |
| N <sub>2</sub>                        | Fisiológico                      | INFRA del<br>Centro, S.A. |                         |                         |
| CO <sub>2</sub>                       | Licuada                          | INFRA                     |                         |                         |
| 20%N <sub>2</sub> -80%CO <sub>2</sub> |                                  | INFRA                     |                         |                         |
| 40%N <sub>2</sub> -60%CO <sub>2</sub> |                                  | INFRA                     |                         |                         |
| 60%N <sub>2</sub> -40%CO <sub>2</sub> |                                  | INFRA                     |                         |                         |
| 80%N <sub>2</sub> -20%CO <sub>2</sub> |                                  | INFRA                     |                         |                         |
| Aire                                  | secado con CaCl <sub>2</sub>     | Atmosférico               |                         |                         |

La temperatura de operación fue fijada cercana a la temperatura de ebullición de los líquidos usados, con el fin de obtener diferencias grandes del nivel del líquido, en tiempos relativamente cortos, tomándose una temperatura de 60 °C para el sistema:

Etanol -  $N_2$  -  $CO_2$  y también para Benceno -  $N_2$  -  $CO_2$  y de  $40^\circ C$  para Acetona -  $N_2$  -  $CO_2$ . No se fijó una temperatura más alta ya que se empiezan a formar burbujas impidiendo nacer lecturas de medición del nivel del líquido.

En lo que respecta a los coeficientes de difusión binarios utilizando como suministro de la corriente gaseosa cilindros, se pueden comparar el coeficiente de difusión del sistema Benceno-Dióxido de Carbono obtenido por este método  $D_{\text{Benceno-CO}_2} = 0.113$ , con el obtenido experimentalmente por otro método publicado en referencia II; siendo su valor  $D_{\text{Benceno-CO}_2} = 0.100$  (corregido para  $T = 60^\circ C$ ,  $P = 596.34$  mm Hg). Observándose que el obtenido por este método es un 12.9 % más alto; pudiéndose deber a las pequeñas perturbaciones que puede provocar el decaimiento de la presión del sistema, pero afectando de igual forma a todos los cálculos de los coeficientes por lo que generalmente se obtienen un poco más elevados.

#### CONCLUSIONES.

En términos generales se puede decir que la técnica usada para obtener coeficientes de difusión ternarios en una celda de Arnold es aceptable, pudiendo comparar los coeficientes de difusión constantes propuestos por Wilke, Hougen-Watson y Stephen A. Shain, con los obtenidos experimentalmente, finalidad de este trabajo de tesis.

Del análisis hecho en el capítulo IV al comparar los coeficientes de difusión teóricos con los experimentales, así como de las gráficas obtenidas para cada sistema (gráficas 1, 2 y 3), se pueden sacar las siguientes conclusiones.

El sistema que presenta menos variación entre los coeficientes de difusión teóricos y los experimentales, es el sistema Etanol -  $N_2$  -  $CO_2$ .

La ecuación teórica para el coeficiente de difusión promedio que presenta más desviación del valor experimental es la ecuación

propuesta por Houggen-Watson basada en simples relaciones aditivas sobre una base de fracción mol, siendo la que lleva a mayor error en el cálculo de los coeficientes de difusión ternarios.

El coeficiente efectivo  $D_{i-m}$  para sistemas multicomponentes dado por Wilke, para el componente  $i$  respecto a los  $n - 1$  componentes restantes; así como el obtenido de la ecuación de Stephen A. Shain, se acercaron más a los coeficientes de difusión experimentales; lo que justifica la validez de estas dos ecuaciones de coeficientes de difusión multicomponentes a partir de los coeficientes de difusión binarios, para ser usado cuando no se tengan datos experimentales.

Respecto a la ecuación de correlación obtenida, se observó que puede ser aceptada una ecuación parabólica, pudiéndose establecer esta ecuación en función de los coeficientes de difusión binarios  $D_{AB}$  y  $D_{AC}$ , las concentraciones,  $x_B^0$  y  $x_C^0$ , y una constante  $c$  para cada sistema, como se demostró en el capítulo IV ecuación (3.8), pudiéndose además relacionar la constante  $c$  de alguna manera con las propiedades físicas de los componentes del sistema, así como de las concentraciones  $x_{A_0}$ ,  $x_B^0$  y  $x_C^0$ , y sobre todo del gradiente de concentración del componente A que es el que difunde a través de la capa, ecuación (3.14).

En los sistemas experimentados se utilizaron gradientes de concentración del componente A grandes, observándose que la ecuación de Wilke, presenta desviación de los datos experimentales obtenidos, por lo que se puede concluir que:

Para sistemas donde un gas A se difunde en una capa estancada B, y C. La ecuación de Wilke presenta una desviación cuando los gradientes de difusión son grandes.

## BIBLIOGRAFIA:

- 1) R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot  
"Transport Phenomena"  
Wiley, New York (1960)
- 2) O. A. Hougen and K. M. Watson  
"Chemical Process Principles"  
part three Kinetics and Catalysis.  
Wiley, New York (1947)
- 3) J. R. Welty, C. E. Wicks and R. E. Wilson  
"Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer"  
Wiley, New York (1969)
- 4) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird  
"Molecular Theory of Gases and Liquids"  
Wiley, New York (1954)
- 5) R. Byron Bird  
"Theory of Diffusion"  
"Advances in Chemical Engineering" vol. I pag. 156  
Academic press inc., New York (1956)
- 6) C. R. Wilke  
"Diffusional Properties of Multicomponent Gases"  
Chem. Eng. Progress, 46(2): 95(1950).
- 7) C. F. Curtiss and J. O. Hirschfelder.  
"Transport Properties of Multicomponent Gas Mixtures"  
J. Chemical Physics, 17(6): 550(1949)
- 8) Stephen A. Shain  
"A Note on Multicomponent Diffusion"  
A. I. Ch. E. Journal, 7(1): 17(1961).
- 9) Hsien-Wen Hsu and R. B. Bird.  
"Multicomponent Diffusion Problems"  
A. I. Ch. Journal, 6(3): 516(1960).

- I0) R. C. Reid and T. K. Sherwood  
"The Properties Of Gases and Liquids"  
McGraw-Hill, New York (1958)
- II) "International Critical Tables"  
volumen 5, página 62.
- I2) R. E. Walker, N. deHass and A. A. Westenberg  
"Measurements of Multicomponent Diffusion Coefficients  
for the  $\text{CO}_2$  - He -  $\text{N}_2$  System Using the Point Source  
Technique"  
J. Chem. Phys., 32(5): 1314(1960)
- I3) M. J. Weiss and R. Dubisch  
"Higher Algebra for the Undergraduate"  
Wiley, New York (1962)
- I4) Erwin Kreyszig  
"Introductory Mathematical Statistics"  
Wiley, New York (1970)



Impreso en los talleres de  
EDITORIAL QUETZALCOATL, S.A.  
Paseo de la Facultades No. 37.  
Tels: 548-61-80 y 548-58-56  
México 20, D.F.