
Universidad Tecnológica Nacional
Facultad Regional Rosario
Cátedra de Ing. De las Reacciones



UNIDAD N° 2:
Transferencia de Materia
2012

INTRODUCCIÓN

Los fenómenos de transporte tienen lugar en aquellos procesos, conocidos como procesos de transferencia, en los que se establece el movimiento de una propiedad (masa, momento o energía) en una o varias direcciones bajo la acción de una fuerza impulsora. Al movimiento de una propiedad se le llama *flujo*.

Los fenómenos de transferencia de masa son comunes en la naturaleza e importantes en todas las ramas de la ingeniería. Algunos ejemplos en los procesos industriales son: la remoción de materiales contaminantes de las corrientes de descarga de los gases y aguas contaminadas, la difusión de neutrones dentro de los reactores nucleares, la difusión de sustancias al interior de poros de carbón activado, la rapidez de las reacciones químicas catalizadas y biológicas, etc.

CLASIFICACIÓN GENERAL DE LA TRANSFERENCIA DE MASA

La experiencia nos demuestra que cuando abrimos un frasco de perfume o de cualquier otro líquido volátil, podemos olerlo rápidamente en un recinto cerrado. Decimos que las moléculas del líquido después de evaporarse se difunden por el aire.

El mecanismo de transferencia de masa, depende de la dinámica del sistema en que se lleva a cabo. Hay dos modos de transferencia de masa:

- 1. Convectiva:** La masa puede transferirse debido al movimiento global del fluido. Puede ocurrir que el movimiento se efectúe en régimen laminar o turbulento.
- 2. Molecular o difusión ordinaria:** La difusión molecular (o transporte molecular) puede definirse como la transferencia (o desplazamiento) de moléculas individuales a través de un fluido por medio de los desplazamientos individuales y desordenados de las moléculas, debido a una diferencia de concentraciones. La difusión puede ocurrir en sistemas de fluidos estancados o en fluidos que se están moviendo.

Puesto que las moléculas se desplazan en trayectorias al azar, la difusión molecular a veces se llama también *proceso con trayectoria aleatoria*. En la figura se muestra esquemáticamente el *proceso de difusión molecular*. Se ilustra la trayectoria desordenada

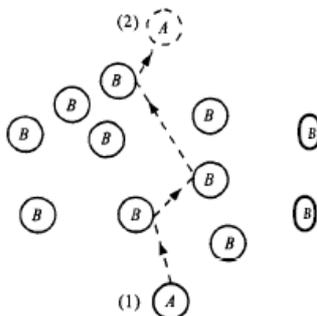


Diagrama esquemático del proceso de difusión molecular.

que la molécula A puede seguir al difundirse del punto (1) al (2) a través de las moléculas de B. Si hay un número mayor de moléculas de A cerca del punto (1) con respecto al punto (2), entonces, y puesto que las moléculas se difunden de manera desordenada, en ambas direcciones, habrá más moléculas de A difundiéndose de (1) a (2) que de (2) a (1).

Usualmente, ambos mecanismos (convección y difusión) actúan simultáneamente. Sin embargo, uno puede ser cuantitativamente dominante y por lo tanto, para el análisis de un problema en particular, es necesario considerar solo a dicho mecanismo.

Considérese otro ejemplo, en el que se añade una gota de tinta azul a una taza de agua. Las moléculas de la tinta se difundirán con lentitud en todas las partes del agua por difusión molecular. Para incrementar esta velocidad de mezclado de la tinta, se puede agitar el líquido por medios mecánicos, como una cuchara, con lo cual se verifica una *transferencia convectiva y difusiva de masa*.

Aunque la causa habitual de difusión es un gradiente de concentración, la difusión también puede ser originada por un gradiente de presión, por un gradiente de temperatura o por la aplicación de una fuerza externa como en el caso de una centrifuga. La difusión molecular inducida por un gradiente de presión (no presión parcial) recibe el nombre de *difusión por presión*, la inducida por la temperatura es la *difusión térmica o efecto Soret*, y la debida a un campo externo (tales como gravitacional, eléctricos o magnéticos) es la *difusión forzada*. Las tres son muy poco frecuentes en la ingeniería química, y aquí solamente se considerara la difusión bajo un gradiente de concentración.

Difusión Molecular

Imaginemos una mezcla líquida o gaseosa de los componentes A y B. Si entre dos puntos de la misma existe una diferencia de concentraciones se origina un desplazamiento de las moléculas del tipo A en un sentido, y de las moléculas del tipo B en sentido contrario, siguiendo la tendencia de igualación de las concentraciones. Si atendemos a las moléculas de A, podemos establecer que su movimiento global, con velocidad relativa media $(v_A - v_B)$, depende del gradiente de concentración a la largo de la dirección considerada. Según la teoría de Maxwell y Stefan la velocidad relativa de las moléculas de A es inversamente proporcional al producto de las concentraciones de A y B.

$$(v_A - v_B) = \beta \cdot \frac{1}{C_A \cdot C_B} \cdot \frac{(-dC_A)}{dz}$$

El signo menos se debe a que el movimiento global se efectúa siempre en el sentido de las concentraciones decrecientes.

$$C_A \cdot C_B \cdot (v_A - v_B) = \beta \frac{(-dC_A)}{dz}$$

$$C_A \cdot C_B \cdot v_A - C_A \cdot C_B \cdot v_B = \beta \frac{(-dC_A)}{dz}$$

Consideremos una superficie arbitraria de área A, en el interior del sistema, la cual es atravesada por un cierto número de partículas de A en el intervalo Δt . El número neto de moles de partículas que atraviesa la superficie, dividido por el área de la superficie y en el intervalo de

tiempo considerado, es el *flujo difusional o densidad de corriente de materia* en la dirección perpendicular a la superficie. (Nota: estamos considerando el caso unidimensional pero en realidad el flujo es una cantidad vectorial).

El flujo se puede definir refiriéndose a coordenadas que permanecen fijas en el espacio(N), o a coordenadas que se están moviendo con la velocidad promedio de la masa(J) o con la velocidad molar promedio(J*).

$$\text{Si } N_A = C_A \cdot v_A \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \right]$$

$$N_A \cdot C_B - N_B \cdot C_A = \beta \frac{(-dC_A)}{dz} \quad \text{Dividiendo por } C_T$$

$$N_A \cdot y_B - N_B \cdot y_A = \frac{\beta}{C_T} \frac{(-dC_A)}{dz} \quad \text{donde } y \text{ es la fracción molar.}$$

$$\text{Llamando a } \frac{\beta}{C_T} = D_{AB} \quad \text{y si } \quad y_B = 1 - y_A$$

Trabajando se llega, a lo que se conoce como la **Primera ley de Fick**¹.

$$\boxed{N_{Az} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} + y_A (N_{Az} + N_{Bz})} \quad \boxed{N_{Az} = -C_T D_{AB} \frac{dy_A}{dz} + y_A (N_{Az} + N_{Bz})}$$

En termino 1 de la ecuación anterior tiene en cuenta la cantidad de componente A que es transferida por difusión y el termino 2 la cantidad de componente A que es transferido por flujo global convectivo.

Expresándola en coordenadas móviles:

$$\boxed{J_{Az}^* = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz}} \quad \boxed{J_{Az}^* = -C_T \cdot D_{AB} \frac{dy_A}{dz}}$$

Estas expresiones sirven sólo para sistemas isotérmicos e isobáricos.

N : N° de moles que atraviesan la unidad de área en la unidad de tiempo, estando el área fija en el espacio.

J_{Az}^* Flujo molar en la dirección z, relativa a la velocidad molar promedio.

$\frac{dC_A}{dz}$ gradiente de concentración en la dirección z.

La naturaleza vectorial de las densidades de flujo y de los gradientes de concentración no debe olvidarse, ya que estas magnitudes se caracterizan no sólo por sus valores sino también por su dirección y sentido.

La constante de proporcionalidad (D) se denomina *coeficiente de difusión o difusividad* y es característico tanto del soluto como del medio en que se difunde, cuyas unidades en el sistema internacional son ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Las unidades del coeficiente de difusión son idénticas a otras propiedades de transferencia como por ejemplo la viscosidad cinemática.

1-Adolf E. Fick (1829-1901), fisiólogo Alemán.

Nota: los gradientes de temperatura, los gradientes de presión y las fuerzas externas, también contribuyen a la densidad de flujo de difusión, si bien sus efectos son generalmente despreciables.

La magnitud numérica de la difusividad indica la facilidad con que el componente A se transfiere en la mezcla. Si la difusividad tiene un valor elevado, entonces hay mucha facilidad para el transporte de masa.

Las Difusividades de los gases oscilan entre $5 \cdot 10^{-6}$ y $1 \cdot 10^{-5}$, las de los líquidos entre 10^{-9} y 10^{-10} y la de los sólidos entre 10^{-14} y $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$

La mayoría de las situaciones prácticas de difusión son en estado NO estacionario. El flujo y el gradiente de concentración varían con el tiempo por lo que se genera acumulación o agotamiento de las sustancias que difunden. La ecuación que se utiliza para describir esta situación es la **segunda ley de Fick**.

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial t} \right) = D \cdot \nabla^2 C_A$$

Teniendo en cuenta solo la difusión en la dirección z y que D es independiente de la composición queda:

$$\boxed{\left(\frac{\partial C_A}{\partial t} \right)_z = D \cdot \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right)_t}$$

Esta ecuación se utiliza, generalmente, para la difusión en sólidos o en sistemas donde no hay convección.

Difusión en estado estacionario: se alcanza una situación en que la concentración en cada punto no cambia con el tiempo. En estas circunstancias:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad \text{es decir} \quad \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad \text{por lo tanto} \quad \frac{\partial C}{\partial x} = \text{cte} \Rightarrow J = \text{cte}$$

Pero cuando el gradiente es constante, el flujo también es constante, es decir se trata de un estado estacionario.

Observación: NO hay difusión en un sistema en equilibrio y los flujos de difusión aumentaran tanto más cuando el sistema se aparta del equilibrio.

Difusividades de líquidos

La difusividad de los líquidos puede variar bastante con la concentración; cuando no se indica ésta hay que suponer que la difusividad está dada para disoluciones diluidas del soluto A en el disolvente B.

La velocidad de difusión molecular en líquidos es mucho menor que en gases. Las moléculas de un líquido están muy cercanas entre sí en comparación con las de un gas; la densidad y la resistencia a la difusión de un líquido son mucho mayores, por tanto, las moléculas de A que se difunden chocarán con las moléculas de B con más frecuencia y se difundirán con mayor lentitud que en los gases. Debido a esta proximidad de las moléculas las fuerzas de atracción entre ellas tiene un efecto importante sobre la difusión. En general, el coeficiente de difusión de un gas es de un orden de magnitud de unas 10 veces mayor que un líquido.

A falta de datos experimentales, se puede aplicar la correlación de Wilke, modificada recientemente por Wilke y Pin Chang. Esta ecuación es aplicables para no electrolitos en solución diluida.

$$D_{AB} = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(n \cdot M_B)^{1/3} \cdot T}{\mu \cdot V_A^{0.6}} \quad [cm^2 / s]$$

D_{AB} : difusividad de A en B

T: temperatura en K

V_A : volumen molar del soluto

n: parámetro asociado al solvente (2.6 para agua, 1.9 para metanol, 1.5 para etanol, 1 para los líquidos no asociados)

M_B : masa molar del disolvente.

μ : Viscosidad de la solución en cp

Coeficientes de difusión para soluciones líquidas diluidas

Soluto	Disolvente	Concentración (mol/l)	Temperatura (°C)	Difusividad $\frac{m^2}{s} \cdot 10^{-9}$
Ácido acético	Agua	1	12.5	0.82
Ácido acético	Agua	0.01	12.5	0.91
Amoniaco	Agua	3.5	5	1.24
Amoniaco	Agua	1	15	1.77
Butanol	Agua	0	15	0.77
Cloro	Agua	0.12	16	1.26
Cloruro de hidrogeno	Agua	9	10	3.3
Cloruro de hidrogeno	Agua	2.5	10	2.5
Cloruro de hidrogeno	Agua	0.5	16	2.44
Cloruro de sodio	Agua	0.05	18	1.26
Cloruro de sodio	Agua	1	18	1.24
Cloruro de sodio	Agua	3	18	1.36
Cloruro de sodio	Agua	5.4	18	1.54
Dióxido de carbono	Agua	0	10	1.46
Dióxido de carbono	Agua	0	20	1.77
Etanol	Agua	0.05	10	0.83
Etanol	Agua	3.75	10	0.50
Metanol	Agua	0	15	1.28

Difusividades de gases

La difusividad es una propiedad física que depende de los componentes, presión y temperatura, en la siguiente tabla se dan valores experimentales de la difusividad para algunos sistemas binarios a la presión atmosférica, que pueden tomarse para todo el intervalo de concentraciones con error menor al 3%.

Coeficientes de difusión de gases a 101.32 kPa			
Sistema	Temperatura		Difusividad [(m ² /s) 10 ⁴ o cm ² /s]
	°C	K	
Aire-NH ₃	0	273	0.198
Aire-H ₂ O	0	273	0.220
	25	298	0.260
	42	315	0.288
Aire-CO ₂	3	276	0.142
	44	317	0.177
Aire-H ₂	0	273	0.611
Aire-C ₂ H ₅ OH	25	298	0.135
	42	315	0.145
Aire-CH ₃ COOH	0	273	0.106
Aire-n-hexano	21	294	0.080
Aire-benceno	25	298	0.0962
Aire-tolueno	25.9	298.9	0.086
Aire-n-butano]	0	273	0.0703
	25.9	298.9	0.087
H ₂ -CH ₄	25	298	0.726
H ₂ -N ₂	25	298	0.784
	85	358	1.052
H ₂ -benceno	38.1	311.1	0.404
H ₂ -Ar	22.4	295.4	0.83
H ₂ -NH ₃	25	298	0.783
H ₂ -SO ₂	50	323	0.61
H ₂ -C ₂ H ₅ OH	67	340	0.586
He-Ar	25	298	0.729
He-n-butanol	150	423	0.587
He-aire	44	317	0.765
He-CH ₄	25	298	0.675
He-N ₂	25	298	0.687
He-O ₂	25	298	0.729
Ar-CH ₄	25	298	0.202
CO ₂ -N ₂	25	298	0.167
CO ₂ -O ₂	20	293	0.153
N ₂ -n-butano	25	298	0.0960
H ₂ O-CO ₂	34.3	307.3	0.202
CO-N ₂	100	373	0.318
CH ₃ Cl-SO ₂	3.0	303	0.0693
(C ₂ H ₅) ₂ O-NH ₃	26.5	299.5	0.1078

En ausencia de datos experimentales, la difusividad puede calcularse a partir de ecuaciones semiempíricas basadas en la teoría cinética; la correlación general más satisfactoria es la de Hirschfelder, Bird y Spatz:

$$D_{AB} = \frac{9,292 * 10^{-4} * T^{1.5} * \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{0.5}}{P * (r_{AB})^2 * f * (kT / \epsilon_{AB})} \quad \left[\frac{cm^2}{s} \right]$$

T: temperatura en grados Kelvin

M: masa molecular

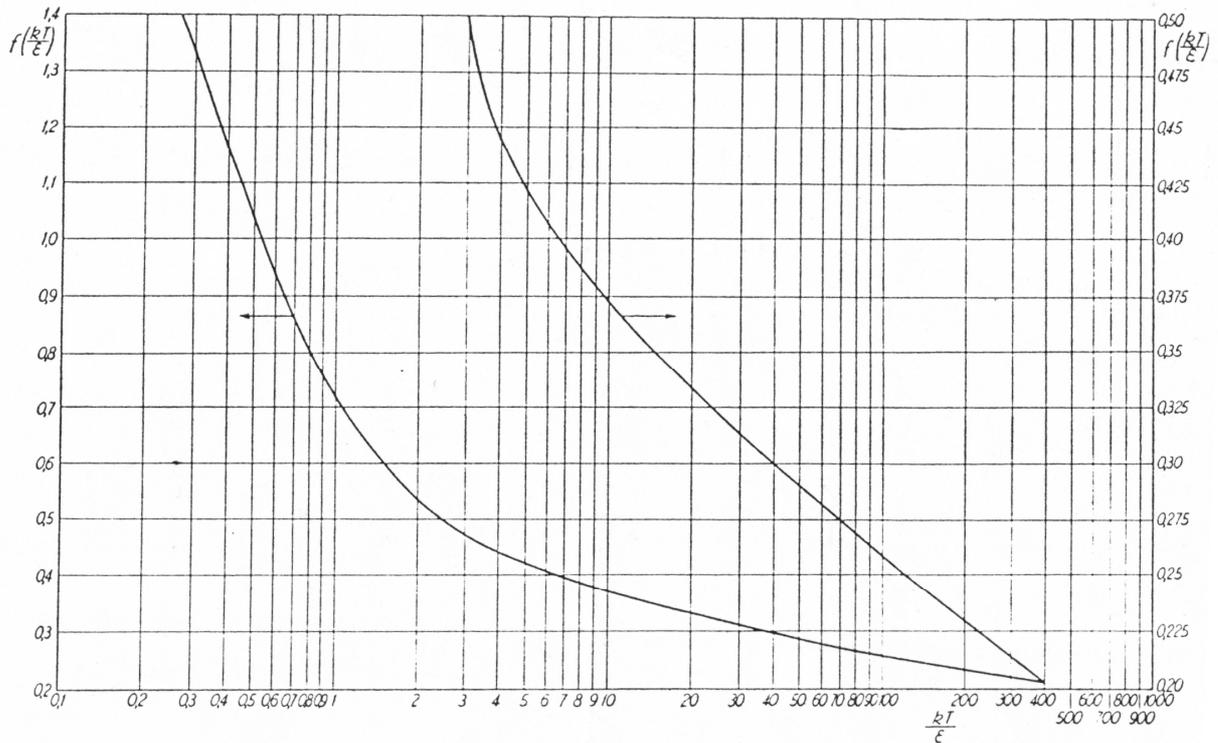
P: presión en atmósferas

r_{AB} : separación de las moléculas en el choque (cm)

ϵ_{AB} : Energía de interacción molecular (ergios)

k: constante de Boltzmann ($1,38 * 10^{-6}$ erg/°K)

$f * (K * T / \epsilon_{AB})$ Función choque, dada en figura



—Función de colisión para el cálculo de difusividades de gases y vapores.

$$\frac{\epsilon}{k} = 0.75 * T_c \quad o \quad \frac{\epsilon}{k} = 1.21 * T_b$$

$$r = 1.18 * V_c^{1/3} \quad o \quad r = 0.833 * V_c^{1/3}$$

Tc: temperatura crítica

Tb: temperatura normal de ebullición

V: volumen molar en el punto normal de ebullición (Cm³/mol)

Vc: volumen crítico.

Cuando sea posible se emplearan las expresiones indicadas en primer lugar.

Difusión molecular en sólidos

En cualquier estudio del movimiento molecular en el estado sólido, la explicación de la transferencia de masa se divide automáticamente en dos campos mayores de interés, la difusión de los gases o líquidos en los poros del sólido y la interdifusión de los constituyentes sólidos por medio del movimiento atómico. La primera clase tiene un papel preponderante en la catálisis y es importante para el ingeniero químico.

1. La difusión de gases o líquidos en los poros del sólido

La difusión en los poros se puede llevar a cabo por medio de tres o más mecanismos:

- *Difusión de Fick*: si los poros son grandes y el gas relativamente denso, la transferencia de masa se llevará a cabo por medio de la difusión de Fick.
- *Difusión Knudsen*: *Ocurre cuando el tamaño de los poros son muy pequeños por lo que la trayectoria media libre de la molécula en difusión es mayor que el diámetro del poro del catalizador; las colisiones ocurrirán principalmente entre las moléculas del gas y las paredes del poro y no entre las propias moléculas. La difusividad Knudsen depende de la velocidad molecular y del radio del poro.*

Expresión para evaluar la difusividad Knudsen en un poro circular con un radio R_a

$$(D_k)_A = 9.70 \times 10^3 R_a \left(\frac{T}{M_A} \right)^{1/2}$$

Donde $(D_k)_A$ esta en cm^2/s , R_a esta en cm . y T en grados kelvin

- *Difusión superficial*: *Esta tiene lugar cuando las moléculas que se han adsorbido son transportadas a lo largo de la superficie como resultado de un gradiente bidimensional de concentración superficial. En la difusión superficial las moléculas una vez adsorbidas pueden transportarse por desorción en el espacio poroso o por migración a un punto adyacente en la superficie.*

Difusividad Efectiva: Como los poros de un grano de catalizador no son rectos ni cilíndricos, más bien, son una serie de trayectos tortuosos, con interconexiones, que consisten en cuerpos de poro y gargantas de poro con área de sección transversal variable, no sería fácil describir la difusión individualmente dentro de cada poro. Por ello definiremos un coeficiente de difusión efectivo para describir la difusión promedio que ocurre en cualquier posición r dentro del granulo. Una ecuación que nos relaciona la difusividad efectiva con la difusividad ordinaria o con la de

Knudsen es:

$$D_e = \frac{D \cdot \varepsilon \cdot \sigma}{\tau}$$

D : Difusividad ordinaria D_{AB} o difusividad de Knudsen $(D_k)_A$ (según corresponda)

τ = tortuosidad = distancia real que una molécula viaja entre dos ptos / distancia más corta

ε = porosidad del grano = Volumen de huecos / Volumen total

σ = factor de constricción (toma en cuenta la variación en el área transversal que es normal al flujo).

OBS: Algunos autores juntan la constricción con la tortuosidad en un solo factor, llamado *factor de tortuosidad*. Los factores introducidos sirven para corregir, el efecto de la mayor longitud en la difusión y las posibles restricciones originando orificios muy pequeños. Todos estos parámetros se calculan experimentalmente.

2. La autodifusión de los constituyentes de los sólidos por medio del movimiento atómico.

Ejemplo de esta es el endurecimiento del acero por difusión del carbono y otros elementos en el hierro. Hay varios mecanismos de autodifusión por los cuales se difunden los átomos (Fig. 3):

- Difusión por vacantes: que implica la sustitución de átomos, un átomo deja su lugar en la red para ocupar una vacante cercana (creando un nuevo sitio vacío en su posición original en la red). Se presenta un reflujo de átomos y vacantes.
- Difusión intersticial: Un átomo se mueve de un intersticio a otro. Este mecanismo no requiere de vacantes para llevarse a cabo. En ocasiones un átomo sustitucional deja su lugar en la red normal y se traslada a un intersticio muy reducido.
- Difusión intersticial desajustada: Es poco común, debido a que el átomo no se ajusta o acomoda fácilmente en el intersticio, que es más pequeño.
- Intercambio simple: Puede darse el intercambio simple entre átomos o por medio del mecanismo cíclico (desplazamiento circular).

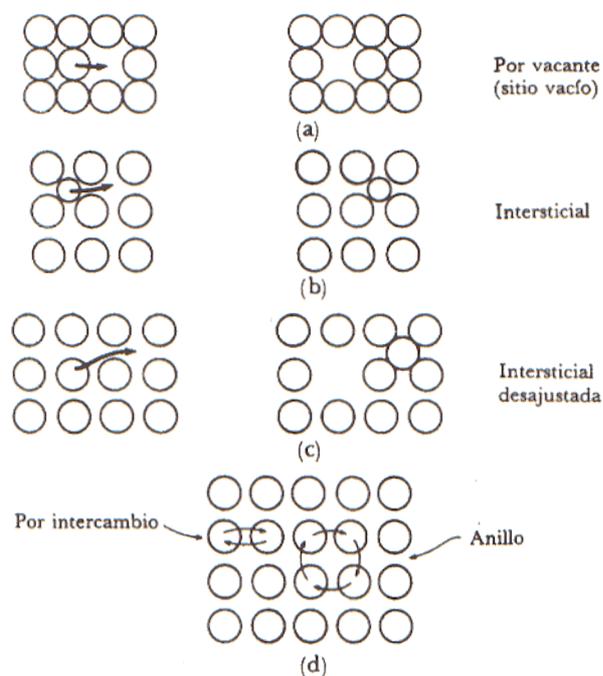
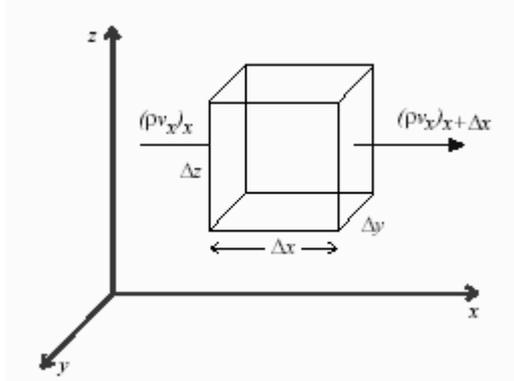


Fig. 3.- Movimiento de los átomos en los materiales sólidos

ECUACION DE CONTINUIDAD

Analizaremos el volumen control $\Delta x \Delta y \Delta z$, a través del cual esta fluyendo una mezcla, incluyendo el componente A. La expresión de volumen control que corresponde a la conservación de la masa es:



$$\iint_{cs} \rho(v \cdot n) dA + \frac{\partial}{\partial t} \iiint_{cv} \rho dV = 0$$

En palabras se puede decir:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Rapidez neta de flujo de} \\ \text{masa que sale del volumen} \\ \text{control} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Rapidez neta de acumulacion} \\ \text{de masa dentro del volumen} \\ \text{de control} \end{array} \right\} = 0$$

Si se estudia la conservación de una especie química A determinada, esta relación debe incluir un término que corresponda a la producción o desaparición de A por medio de una reacción química que ocurra dentro del volumen.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Rapidez neta de flujo de} \\ \text{masa de A, desde el volumen} \\ \text{control} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Rapidez neta de acumulacion} \\ \text{de A dentro del volumen} \\ \text{de control} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Rapidez de produccion} \\ \text{química de A dentro del} \\ \text{volumen control} \end{array} \right\} = 0 \quad (I)$$

La rapidez neta de flujo de masa del volumen control se puede calcular tomando en cuenta la masa transferida a través de la superficie de control:

La rapidez neta de flujo de masa de la especie A; será:

$$\text{En la dirección x: } n_{A,x} \Delta y \Delta z \Big|_{x+\Delta x} - n_{A,x} \Delta y \Delta z \Big|_x$$

$$\text{En la dirección y: } n_{A,y} \Delta x \Delta z \Big|_{y+\Delta y} - n_{A,y} \Delta x \Delta z \Big|_y$$

$$\text{En la dirección z: } n_{A,z} \Delta x \Delta y \Big|_{z+\Delta z} - n_{A,z} \Delta x \Delta y \Big|_z$$

La rapidez de acumulación en el volumen control es: $\frac{\partial \rho_A}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z$

Si A se produce dentro del volumen control por medio de una reacción química, el término de producción queda: $r_A \Delta x \Delta y \Delta z$

Sustituyendo todos los términos en la ec (I) queda:

$$n_{A,x} \Delta y \Delta z \Big|_{x+\Delta x} - n_{A,x} \Delta y \Delta z \Big|_x + n_{A,y} \Delta x \Delta z \Big|_{y+\Delta y} - n_{A,y} \Delta x \Delta z \Big|_y + n_{A,z} \Delta x \Delta y \Big|_{z+\Delta z} - n_{A,z} \Delta x \Delta y \Big|_z + \frac{\partial \rho_A}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z - r_A \Delta x \Delta y \Delta z = 0$$

Dividiendo por $\Delta x \Delta y \Delta z$

$$\frac{n_{A,x} \Big|_{x+\Delta x} - n_{A,x} \Big|_x}{\Delta x} + \frac{n_{A,y} \Big|_{y+\Delta y} - n_{A,y} \Big|_y}{\Delta y} + \frac{n_{A,z} \Big|_{z+\Delta z} - n_{A,z} \Big|_z}{\Delta z} + \frac{\partial \rho_A}{\partial t} - r_A = 0$$

Si se evalúa el límite cuando $\Delta x \Delta y \Delta z$ tienden a cero, queda:

$$\frac{\partial}{\partial x} n_{A,x} + \frac{\partial}{\partial y} n_{A,y} + \frac{\partial}{\partial z} n_{A,z} + \frac{\partial \rho_A}{\partial t} - r_A = 0$$

$$n_A = \rho_A v_A \quad \text{densidad de flujo de masa}$$

$$N_A = C_A v_A \quad \text{densidad de flujo molar}$$

El mismo método se puede emplear para llegar a la ecuación en unidades molares, llegando a:

$$\frac{\partial}{\partial x} N_{A,x} + \frac{\partial}{\partial y} N_{A,y} + \frac{\partial}{\partial z} N_{A,z} + \frac{\partial C_A}{\partial t} - R_A = 0$$

Resumiendo las Ecuaciones de continuidad de A

Coordenadas rectangulares:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \left(\frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial N_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \right) = R_A$$

Coordenadas cilíndricas:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial (r N_{Ar})}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial N_{A\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \right) = R_A$$

Con la primera ley de Fick y para ρ y D_{AB} constantes, se llega a estas formas equivalentes de la ecuación de continuidad:

Coordenadas rectangulares:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \left(v_x \frac{\partial c_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial c_A}{\partial y} + v_z \frac{\partial c_A}{\partial z} \right) = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right) + R_A$$

Coordenadas cilíndricas:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \left(v_r \frac{\partial c_A}{\partial r} + v_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial c_A}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial c_A}{\partial z} \right) = D_{AB} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial c_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 c_A}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right) + R_A$$

Condiciones de fronteras encontradas usualmente

Para resolver las ecuaciones diferenciales que resultan del planteamiento de los procesos de transferencias de masa, generalmente usamos condiciones iniciales y condiciones de contorno o frontera, convenientes para determinar las constantes de integración.

La *condición inicial* en los procesos de transferencia de masa es la concentración de la especie en difusión al principio del intervalo de tiempo bajo estudio, expresada ya sea en unidades molares o en unidades de concentración de masa. La concentración puede ser sencillamente, una constante. $a \ t=0 \Rightarrow C_A = C_{A0}$ o puede ser una expresión más complicada, si la distribución de concentraciones es una función de las variables al iniciar la medición del tiempo.

Las *condiciones de frontera* que generalmente se encuentran son:

○ Se puede *especificar la concentración en la frontera*. Por ejemplo para $z=0$, $C_A=C_{A1}$. Esta concentración puede estar en función de la concentración molar, de las fracciones molares $Y_A=Y_{A1}$, etc. Cuando el sistema es un gas la concentración se relaciona con la presión parcial por medio de la ley de Dalton $P_A=Y_A \cdot P$. En el caso específico de la difusión de un líquido a una

fase gaseosa, la condición de frontera en la superficie del líquido está definida para solución líquida ideal, por medio de la ley de Raoult. En el caso de una reacción instantánea en una frontera, tomamos como cero la concentración de los reactivos en la misma ($C_{As}=0$).

○ Se puede especificar el flujo de masa en la frontera; por ejemplo: $J_A=J_{A1}$ o $N_A=N_{A1}$. Los casos de interés en ingeniería incluyen a aquel en que el flujo es cero debido a una superficie impermeable (no hay transferencia de masa) $N_A=0$ y aquellos en los que el flujo de masa está

especificado en la forma siguiente: $J_{A,z,\text{sup}} = -D_{AB} \left. \frac{dC_A}{dz} \right|_{z=0}$

○ La rapidez de una reacción química puede estar especificada, por ejemplo, si A desaparece en la frontera debido a una reacción química de primer orden, se puede decir que $N_{A1} = kC_{A1}$. Cuando la especie en difusión desaparece en la frontera debido a una reacción química instantánea, la concentración de esa especie, a menudo se supone cero.

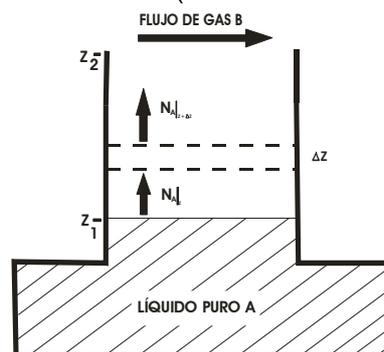
Difusión a través de una película gaseosa estanca

La difusión de un soluto A a través de un gas estanco B es común en sistemas en los que hay dos fases. La evaporación y la absorción de gases son procesos típicos en los que se puede observar este tipo de difusión.

Ejemplo: Sea un líquido A que se evapora y difunde en el seno de un gas B estanco.

Hipótesis:

- Estado estacionario
- Presión y temperaturas constante $\rightarrow C$ y D_{AB} constante
- No existe reacción química
- Se mantiene nivel de líquido A constante en $Z = Z_1$
- Mezcla gaseosa ideal ($P_T = P_A + P_B$; $P_A = X_A \cdot P_T$)
- A difunde en B; B no difunde en A (difusión unidireccional en Z)



De la ecuación de continuidad, simplificando queda:

Coordenadas cilíndricas:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial (rN_{Ar})}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial (rN_{A\theta})}{\partial \theta} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \right) = R_A \Rightarrow \left(\frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \right) = 0 \Rightarrow N_{Az} = \text{constante}$$

$$N_{Az} = -C \cdot D_{AB} \cdot \frac{\partial y_A}{\partial Z} + y_A (N_{Az} + N_{Bz})$$

como B es estanco $\Rightarrow N_{Bz} = 0$

$$N_{Az} \cdot (1 - y_A) = -C \cdot D_{AB} \cdot \frac{\partial y_A}{\partial Z} \quad \Rightarrow \quad N_{Az} = \frac{-C \cdot D_{AB}}{1 - y_A} \cdot \frac{\partial y_A}{\partial Z} = \varphi_1$$

Separando variables

$$\frac{1}{1 - y_A} \cdot \frac{\partial y_A}{\partial Z} = \frac{\varphi_1}{-C \cdot D_{AB}} = \varphi \quad (0)$$

$$\int \frac{dy_A}{1 - y_A} = \varphi \int dZ \quad \Rightarrow \quad \boxed{-\ln(1 - y_A) = \varphi \cdot Z + \varphi_2} \quad (1)$$

Condiciones de contorno

$$Z = Z_1 \Rightarrow y_A = y_{Ae}$$

$$Z = Z_2 \Rightarrow y_A = y_{A2}$$

Reemplazando en (1)

$$-\ln(1 - y_{Ae}) = \varphi \cdot Z_1 + \varphi_2 \quad (2)$$

$$-\ln(1 - y_{A2}) = \varphi \cdot Z_2 + \varphi_2$$

----- *restando*

$$-\ln(1 - y_{Ae}) + \ln(1 - y_{A2}) = \varphi \cdot Z_1 - \varphi \cdot Z_2$$

\Rightarrow

$$\boxed{\varphi = \frac{1}{Z_1 - Z_2} \ln \frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{Ae}}}$$

Reemplazando en (2)

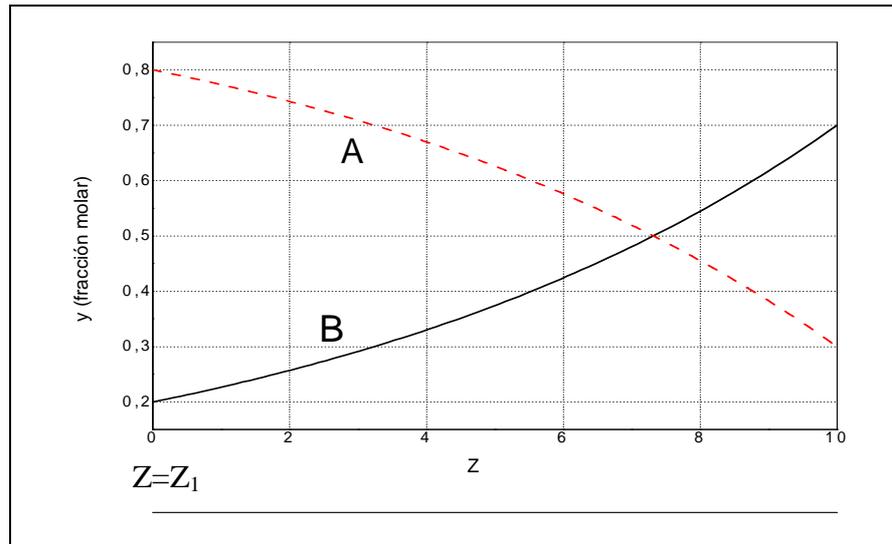
$$\boxed{-\ln(1 - y_{Ae}) - \frac{Z_1}{Z_1 - Z_2} \cdot \ln \frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{Ae}} = \varphi_2}$$

Reemplazando ambas constantes en (1) tenemos:

$$-\ln(1 - y_A) = \frac{Z}{Z_1 - Z_2} \ln \frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{Ae}} - \ln(1 - y_{Ae}) - \frac{Z_1}{Z_1 - Z_2} \cdot \ln \frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{Ae}}$$

$$-\ln(1 - y_A) = \frac{Z - Z_1}{Z_1 - Z_2} \ln \frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{Ae}} - \ln(1 - y_{Ae}) \quad \Rightarrow \quad -\ln \frac{(1 - y_{Ae})}{(1 - y_A)} = -\ln \left(\frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{Ae}} \right)^{\frac{Z - Z_1}{Z_1 - Z_2}}$$

$$\boxed{\frac{(1 - y_A)}{(1 - y_{Ae})} = \left(\frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{Ae}} \right)^{\frac{Z - Z_1}{Z_1 - Z_2}} \quad \text{o} \quad \frac{y_B}{y_{Be}} = \left(\frac{y_{B2}}{y_{Be}} \right)^{\frac{Z - Z_1}{Z_1 - Z_2}}} \quad (3)$$



Para hallar la densidad de flujo en la interfase (velocidad de evaporación)

$$N_{Az} = \frac{-C \cdot D_{AB}}{1 - y_A} \frac{dy_A}{dz} \quad \Rightarrow \quad \int_{Z_1}^{Z_2} N_{Az} dz = \int_{y_{Ae}}^{y_{A2}} \frac{-C \cdot D_{AB}}{1 - y_A} dy_A \quad \text{como } N_{Az} \text{ es constante}$$

$$N_{Az} (z_2 - z_1) = C \cdot D_{AB} \cdot \ln(1 - y_A) \Big|_{y_{Ae}}^{y_{A2}} \quad \text{quedando}$$

$$N_{Az} \Big|_{Z=Z_1} = \frac{C \cdot D_{AB}}{Z_2 - Z_1} \cdot \ln \frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{Ae}}$$

Si definimos la concentración logarítmica media de la componente B

$$y_{B \ln} = \frac{y_{B2} - y_{B1}}{\ln\left(\frac{y_{B2}}{y_{B1}}\right)} = \frac{y_{Ae} - y_{A2}}{\ln\left(\frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{Ae}}\right)}$$

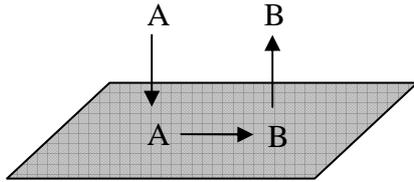
$$N_{Az} \Big|_{Z=Z_1} = \frac{C \cdot D_{AB}}{z_2 - z_1} \frac{(y_{Ae} - y_{A2})}{y_{B \ln}}$$

Este método sirve generalmente para determinar experimentalmente D_{AB} , los problemas que se encuentran son: enfriamiento durante la evaporación; convección libre si el vapor es más ligero que el gas que está por encima.

DIFUSIÓN CON REACCIÓN QCA INSTANTÁNEA HETEROGÉNEA

Contra difusión equimolar

Consideremos una especie A que se está difundiendo en estado estacionario desde el seno del fluido hacia una superficie catalítica en forma de lamina plana, donde reacciona instantáneamente (se isomeriza) para formar B. Entonces la especie B se difunde de vuelta hacia el seno del fluido. Por lo que se produce una contradifusión equimolar, por cada mol de A que se difunde en una dirección dada, un mol de B se difunde en la dirección opuesta.



A partir de la primera ley de Fick

$$N_{Az} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} + y_A (N_A + N_B) \quad (*)$$

Como $N_{Az} = -N_{Bz}$ se llega

$$N_{Az} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (1)$$

De la ecuación de continuidad en coordenadas rectangulares

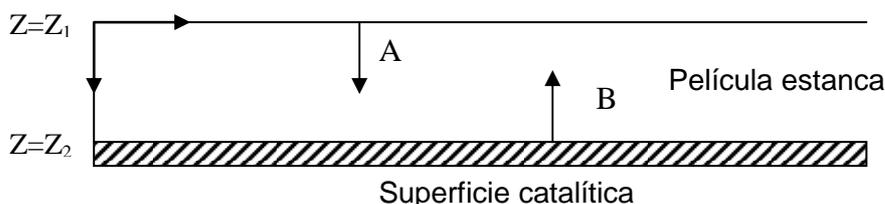
$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \left(\frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial N_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \right) = R_A$$

Suponiendo estado estacionario, reacción química instantánea y que la transferencia se realiza solo en la dirección z, queda:

$$\left(\frac{dN_{Az}}{dz} \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad N_{Az} = cte$$

Para poder resolver la ecuación (1), aplicaremos un modelo altamente sencillo “*modelo de la película*”, considerando que la superficie sólida esta rodeada de una película gaseosa estanca a través de la cual se realiza la difusión y que toda la resistencia a la transferencia de materia la ofrece esta película hipotética.

En este “modelo” se supone que existe una transición brusca entre una película estanca y un fluido totalmente mezclado en el que los gradientes de concentración son despreciables. El espesor de la capa límite de transferencia de materia (δ), se define como la distancia desde un objeto sólido hasta el punto en que la concentración de la especie que se difunde llega a 99%.



Aplicando las siguientes condiciones de frontera:

$$\text{en } z = z_1 \quad C_A = C_{A1}$$

$$\text{en } z = z_2 \quad C_A = C_{A2}$$

$$N_{Az} \int_{z_1}^{z_2} dz = -D_{AB} \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} dC_A \quad \Rightarrow \quad N_{Az} = \frac{D_{AB}}{z_2 - z_1} (C_{A1} - C_{A2}) \quad (2)$$

El perfil de concentraciones correspondiente a la contradifusión molecular en estado estacionario se obtiene sabiendo que:

$$N_{Az} = \text{cte} \quad \Rightarrow \quad \frac{dN_{Az}}{dz} = 0 \quad \text{Por la ecuación (1) queda} \quad \boxed{\frac{d^2 C_A}{dz^2} = 0} \quad (3)$$

Esta ecuación diferencial de segundo orden se puede integrar dos veces respecto a z, dando:

$$C_A = \varphi_1 z + \varphi_2$$

Condiciones de contorno:

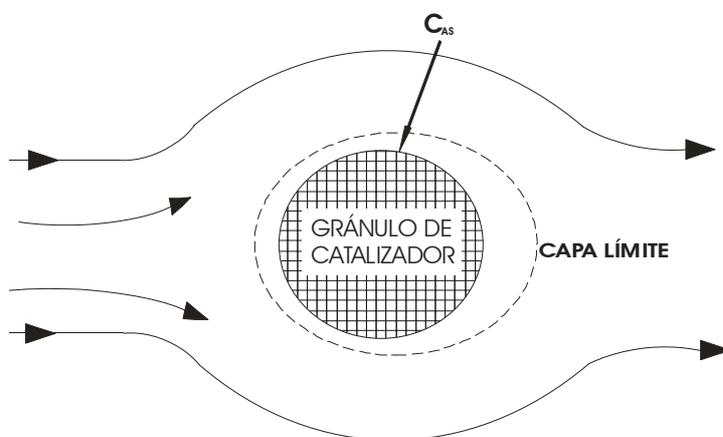
$$\begin{cases} \text{en } z = z_1 = 0 & C_A = C_{A1} \\ \text{en } z = z_2 = \delta & C_A = C_{A2} = 0 \end{cases} \quad \Rightarrow \quad \boxed{C_A = \frac{-C_{A1}}{\delta} z + C_{A1}}$$

Con lo que se obtiene un **perfil lineal de concentración**.

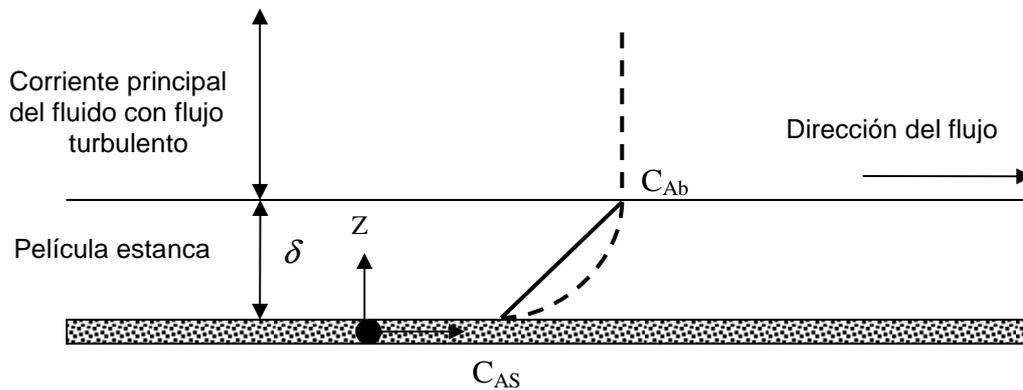
Observa que si trabajáramos ahora suponiendo concentraciones diluidas la fracción molar del soluto que difunde (y_A) es muy pequeña, el segundo término de la ecuación (*) se hace prácticamente cero y se puede despreciar. Por lo que llegaríamos al mismo resultado que en la contradifusión equimolar (perfil de concentración lineal).

Por lo tanto en la mayor parte de los sistemas líquidos la concentración de soluto que se difunde es pequeña, y se usa la ecuación (3) para obtener el perfil de concentraciones dentro de la capa límite.

Si la superficie catalítica no fuera una lamina plana, si no un granulo de catalizador como se muestra.



Considerando que el espesor de la película estanca es mucho menor que el radio del granulo, podemos hacer caso omiso a los efectos de curvatura, como se muestra en el siguiente modelo.



La línea en trazo continuo representa el perfil de concentraciones predicho por el modelo de la película cuando trabajamos con concentraciones diluidas y la línea de trazo el perfil de concentraciones real.

$$\text{De la ecuación (2)} \quad N_{Az} = \frac{D_{AB}}{\hat{\delta}} (C_{Ab} - C_{As})$$

El cociente entre la difusividad y el espesor de la película, es el coeficiente de transferencia de masa, $\hat{k} = \frac{D_{AB}}{\hat{\delta}}$. Los tilde en los términos \hat{k} y $\hat{\delta}$ denotan que son, respectivamente, el coeficiente

de transferencia local y el espesor de la capa límite en un punto dado P.

El coeficiente de transferencia de masa medio sobre la superficie de área A es:

$$k_C = \frac{\int \hat{k} dA}{A} \quad [\text{m/s}] \quad \text{Llegando a} \quad \boxed{N_{Az} = k_C (C_{Ab} - C_{As})}$$

Se puede determinar el coeficiente de transferencia de masa a través de la *correlación de Frossling modificada*. $\boxed{Sh = 2 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3}}$

La ecuación anterior es válida para un granulo esférico aislados y números de Reynolds superiores a 1000. Los números adimensionales quedan:

$$Sh = \frac{k_C d_p}{D_{AB}} \quad \text{numero de Sherwood} \quad Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \quad \text{numero de Schmidt} \quad Re = \frac{U \rho d_p}{\mu} \quad \text{numero de Reynolds}$$

$$d_p : \text{diametro del granulo [m]} \quad U : \text{velocidad de corriente [m/s]} \quad \rho : \text{densidad del fluido [Kg/m}^3]$$

El modelo de la película se utiliza con frecuencia como una base para problemas más complejos de difusión en sistemas de multicomponentes o en difusión con reacción química.

Ejercicio propuesto: Siendo la reacción instantánea $2A \rightarrow B$ heterogénea catalítica, la cual ocurre en estado estacionario, demostrar que tiene un perfil de concentraciones:

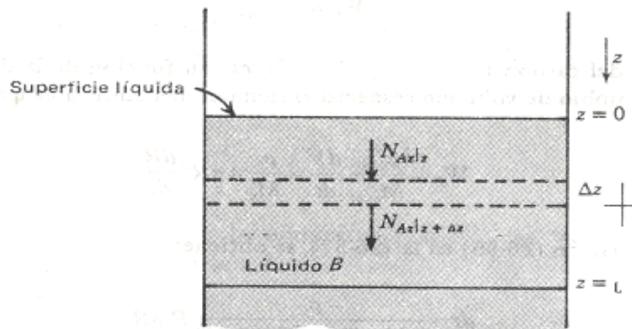
$$\left(1 - \frac{1}{2} y_A\right) = \left(1 - \frac{1}{2} y_{Ao}\right)^{(1-z/\delta)}$$

DIFUSIÓN EN ESTADO ESTACIONARIO CON REACCIÓN QCA.

Sea un gas A que se absorbe y difunde en un líquido B y reacciona con el mismo. La concentración de A mas allá de $Z=L$ es siempre constante.

Hipótesis:

- Estado estacionario
- P y T constantes $\Rightarrow D_{AB}$ es constante
- Nivel de liquido constante
- Reacción de primer orden homogénea $A+B \rightarrow C$ ($C \ll B$ y $A \ll B$)
- Difusión unidireccional
- No existe convección
- B no difunde en A
- La formación de C no interfiere en la difusión
- Concentración de A en la película liquida es muy chica.



Absorción con reacción química homogénea.

Coordenadas cilíndricas:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \left(v_r \frac{\partial c_A}{\partial r} + v_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial c_A}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial c_A}{\partial z} \right) = D_{AB} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 c_A}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right) + R_A$$

$$D_{AB} \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right) + R_A = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{d^2 C_A}{dz^2} - \frac{k}{D_{AB}} C_A = 0} \quad \text{Ec. Dif. Ordinaria de segundo orden}$$

Solución de la ecuación diferencial:

Construcción de la ecuación característica: $m^2 + 0.m - \frac{k}{D_{AB}} = 0$

Determinación de las raíces: $m = \pm \sqrt{k/D_{AB}}$

Como las dos raíces reales son distintas se propone la siguiente solución:

$$\boxed{C_A = \varphi_1 e^{z.m} + \varphi_2 e^{-z.m}} \quad (1)$$

Condiciones de contorno:

$$\begin{cases} \text{para } z=0 & C_A = C_{A0} \\ \text{para } z=l & N_{Az} = 0 \Rightarrow \frac{dC_A}{dz} = 0 \end{cases}$$

$$\frac{dC_A}{dz} = \phi_1 m e^{zm} - \phi_2 m e^{-zm}$$

Aplicando las condiciones de contorno

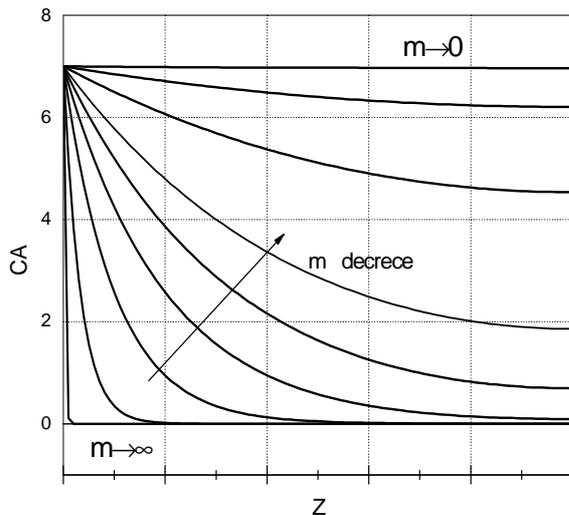
$$\begin{cases} C_{A0} = \phi_1 + \phi_2 \\ \phi_1 m e^{lm} - \phi_2 m e^{-lm} = 0 \end{cases}$$

Trabajando se llega

$$\phi_2 = \frac{C_{A0}}{1 + e^{-2lm}} \quad \phi_1 = \frac{C_{A0} e^{-2ml}}{1 + e^{-2ml}}$$

Reemplazando en (1)

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + e^{-2lm}} (e^{m(z-2l)} + e^{-zm}) \quad \text{Es lo mismo que} \quad C_A = C_{A0} \frac{\cosh[m(l-z)]}{\cosh(ml)}$$



La grafica muestra el perfil de concentraciones para el componente A, en función de la constante cinética y del coeficiente de difusión y del espesor de la película fluida.

El flujo molar en la superficie del líquido se puede determinar diferenciando la ecuación anterior y evaluándola en $z=0$, con lo que se llega a:

$$N_{Az}|_{z=0} = -D_{AB} \left. \frac{\partial C_A}{\partial z} \right|_{z=0} = D_{AB} m C_{A0} \tanh(ml)$$

Observaciones:

- Si $k \gg D_{AB} \Rightarrow m \rightarrow \infty$ la velocidad de reacción es más grande que la velocidad de difusión \Rightarrow difusión etapa controlante.
- Si $D_{AB} \gg k \Rightarrow m \rightarrow 0$ La velocidad de difusión más grande que la velocidad de reacción, por lo que la etapa controlante es la de reacción.
- $m = \sqrt{k/D_{AB}}$ como $k = f(T)$ y $D_{AB} = f(T)$ si T aumenta $\Rightarrow m$ aumenta

DIFUSIÓN MAS CONVECCIÓN EN ESTADO ESTACIONARIO

Difusión en una película laminar descendente.

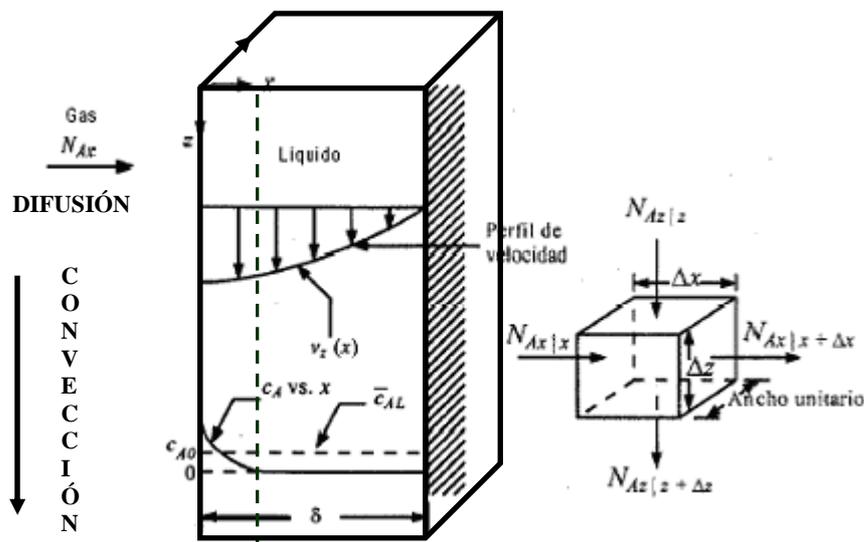
Consideraremos por ejemplo la absorción de un gas A en una película laminar descendente de líquido B. La sustancia A es solo ligeramente soluble en el líquido B, de forma que la viscosidad del líquido no varía apreciablemente.

La difusión de A en la dirección x es tan lenta que A "penetra" muy poco en B (la distancia de penetración es muy pequeña en comparación con el espesor de la película).

El componente A se mueve en la dirección z debido fundamentalmente al flujo de la película (convección forzada), siendo despreciable la difusión en z. Se quiere encontrar el perfil de concentración, es decir $C_A=f(x,z)$.

El perfil de velocidades de la capa líquida es parabólico y viene dado por la siguiente ecuación.

$$v_z = v_{mx} \left[1 - \left(\frac{x}{\delta} \right)^2 \right]$$



En la figura se muestra el perfil de concentración de C_A a una distancia z de la entrada.

Planteando la ecuación de continuidad.

Coordenadas rectangulares

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \left(v_x \frac{\partial c_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial c_A}{\partial y} + v_z \frac{\partial c_A}{\partial z} \right) = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right) + R_A$$

Suprimiendo todos los términos menos la convección en dirección z y la difusión en dirección x:

$$v_z \left(\frac{\partial c_A}{\partial z} \right) = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \right) \quad \text{Ec. diferencial en derivadas parciales.}$$

$$\text{Reemplazando } v_z \quad v_{mx} \left[1 - \left(\frac{x}{\delta} \right)^2 \right] \left(\frac{\partial c_A}{\partial z} \right) = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \right)$$

Condiciones de contorno

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{para } z=0 \Rightarrow C_A=0 \quad \forall x \\ \text{para } x=0 \Rightarrow C_A=C_{Ao} \quad \forall z > 0 \\ \text{para } x=\delta \Rightarrow \frac{\partial C_A}{\partial x}=0 \quad \forall z \end{array} \right.$$

C_{Ao} : es la concentración en la película, que puede ser distinta a la del gas.

La tercera condición se refiere a que no hay transferencia de masa en la superficie sólida.

Si la sustancia A penetra muy poco en la película líquida, la especie A “tiene la impresión” de que la película se mueve toda ella con una velocidad igual a $v_{m,x}$, por otra parte *tampoco* “se entera” de la existencia de la pared situada en $x=\delta$. Por lo tanto, si la película tuviese un espesor infinito y se moviese con velocidad $v_{m,x}$, el material que difunde no notaría la diferencia.

(Teoría de la penetración desarrollado por HIGBIE).

Estas consideraciones reemplazan a la ecuación diferencial y a sus condiciones límites por:

$$\boxed{v_{mx} \left(\frac{\partial C_A}{\partial z} \right) = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \right)}$$

Las nuevas condiciones de contorno son:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{en } z=0 \Rightarrow C_A=0 \\ \text{en } x=0 \Rightarrow C_A=C_{Ao} \\ \text{cuando } x \rightarrow \infty \Rightarrow C_A=0 \end{array} \right.$$

La resolución de la ecuación diferencial, propone la siguiente solución;

$$C_A = \varphi_1 \operatorname{erf} \eta + \varphi_2 \quad (I)$$

$$\text{donde } \operatorname{erf} \eta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\eta} e^{-\eta^2} d\eta \quad (\text{tabulada})$$

y

$$\eta = \left| \frac{x}{2 \sqrt{D_{Al} \frac{z}{v_{\max}}}} \right|$$

$$\text{Cuando } z \rightarrow 0 \Rightarrow \eta \rightarrow \infty \Rightarrow \operatorname{erf} \eta = 1$$

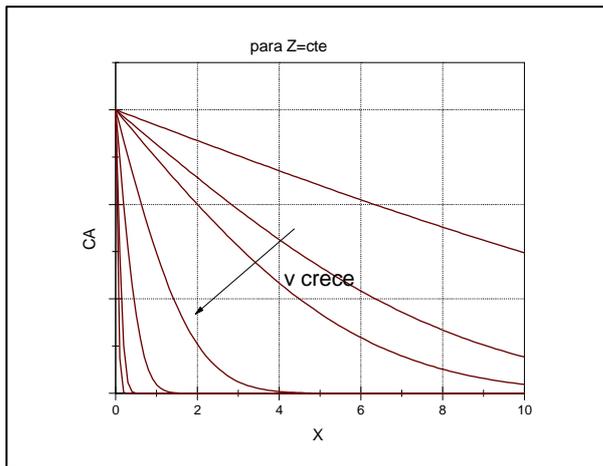
$$\text{cuando } x=0 \Rightarrow \eta=0 \Rightarrow \operatorname{erf} \eta = 0$$

Remplazando en (I)

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 = \varphi_1 + \varphi_2 \\ C_{Ao} = \varphi_2 \end{array} \right. \Rightarrow \varphi_1 = -C_{Ao}$$

$$C_A = C_{Ao} [1 - \operatorname{erf} \eta]$$

$$\boxed{C_A = C_{Ao} \left[1 - \operatorname{erf} \frac{|x|}{2 \sqrt{D_{Al} \frac{z}{v_{\max}}}} \right]}$$



Para calcular la densidad de flujo local de materia en la superficie $x=0$, para una posición $z=cte$ cualquiera:

$$N_A(z)|_{x=0} = -D_{AB} \left. \frac{\partial C_A}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (I)$$

Sabemos que $C_A = f[\eta(x, z)]$ pero como z se mantiene constante:

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = \frac{dC_A}{d\eta} * \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{d}{d\eta} \left[C_{Ao} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\eta e^{-\eta^2} d\eta \right) \right] * \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{x}{2\sqrt{\frac{D_{AB}}{v_{mx}} Z}} \right]$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = -C_{Ao} \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\eta^2} * \frac{1}{2\sqrt{\frac{D_{AB}}{v_{mx}} Z}} = -C_{Ao} * e^{-\eta^2} \sqrt{\frac{v_{mx}}{D_{AB}\pi Z}}$$

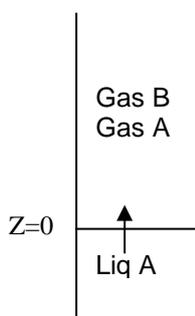
para $x=0 \Rightarrow \eta=0 \Rightarrow \left. \frac{\partial C_A}{\partial x} \right|_{x=0} = -C_{Ao} * \sqrt{\frac{v_{mx}}{D_{AB}\pi Z}}$

Reemplazando en (I)

$$N_A(z)|_{x=0} = C_{Ao} \sqrt{\frac{D_{AB} v_{mx}}{\pi Z}}$$

DIFUSIÓN SIMPLE EN REGIMEN NO ESTACIONARIO

Sistema semi-infinito



Difusión de un solo componente en el seno de otro estacionario. Condiciones constantes en uno de los límites del sistema (concentración superficial fija). Por ejemplo podría desearse describir la absorción de oxígeno del aire en la oxigenación de un lago o también la evaporación de un líquido A en el seno de un vapor estanco B. Para este caso se tiene el siguiente esquema:

Ecuación de continuidad en coordenadas rectangulares

Coordenadas rectangulares:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \left(v_x \frac{\partial c_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial c_A}{\partial y} + v_z \frac{\partial c_A}{\partial z} \right) = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right) + R_A$$

Hipótesis

- Estado No estacionario $\Rightarrow \frac{\partial C_A}{\partial t} \neq 0$
- Presión y temperaturas constantes $\Rightarrow D_{AB} = \text{constante}$
- Mezcla gaseosa ideal
- B insoluble en A
- Nivel de líquido constante.
- No existe reacción química
- No existe movimientos convectivos
- Difusión unidireccional.

Simplificando:

$$\boxed{\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right)}$$
 Ec. diferencial en derivadas parabólicas o parciales

Condición Inicial

$$\text{para } t=0 \quad C_A = C_{A0} \quad \text{para todo } z > 0$$

Condiciones de contorno:

$$a \quad z=0 \quad C_A = C_{Ae} \quad \text{para } t > 0$$

$$a \quad z \rightarrow \infty \quad C_A = C_{A0} \quad \text{para } t > 0$$

Observación $C_{Ae} > C_{A0}$

Solución

$$C_A = \varphi_1 \operatorname{erf} \eta + \varphi_2 \quad (I)$$

$$\text{donde } \operatorname{erf} \eta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\eta e^{-\eta^2} d\eta \quad (\text{tabulada}) \quad \text{y} \quad \eta = \left| \frac{z}{2\sqrt{D_{AB}t}} \right|$$

$$\text{Cuando } t \rightarrow 0 \Rightarrow \eta \rightarrow \infty \Rightarrow \operatorname{erf} \eta = 1$$

$$\text{cuando } z=0 \Rightarrow \eta=0 \Rightarrow \operatorname{erf} \eta = 0$$

Reemplazando en (I)

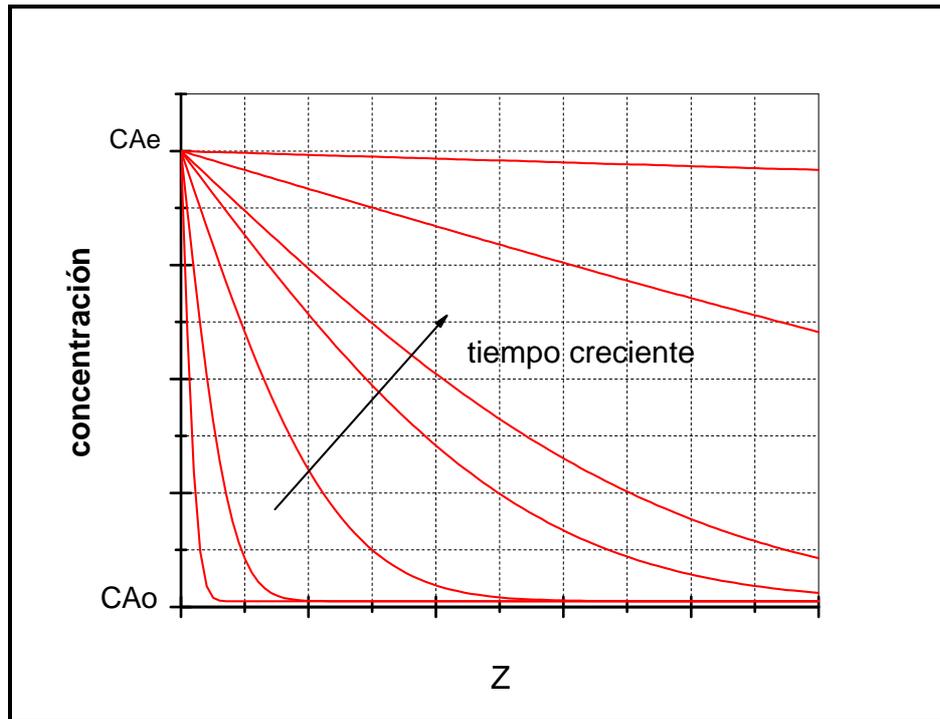
$$\begin{cases} C_{A0} = \varphi_1 + \varphi_2 \\ C_{Ae} = \varphi_2 \end{cases} \Rightarrow \varphi_1 = C_{A0} - C_{Ae}$$

$$\boxed{C_A = (C_{A0} - C_{Ae}) \operatorname{erf} \left| \frac{z}{2\sqrt{D_{AB}t}} \right| + C_{Ae}} \quad \text{o} \quad \boxed{\frac{C_A - C_{Ae}}{(C_{A0} - C_{Ae})} = \operatorname{erf} \left| \frac{z}{2\sqrt{D_{AB}t}} \right|}$$

La ecuación anterior proporciona el perfil de concentración en función del tiempo.

La expresión que proporciona el flujo de A en función del tiempo y de la concentración inicial es:

$$N_{Az}|_{z=0} = -D_{AB} \left. \frac{\partial C_A}{\partial z} \right|_{z=0} = (C_{Ae} - C_{A0}) \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi t}}$$

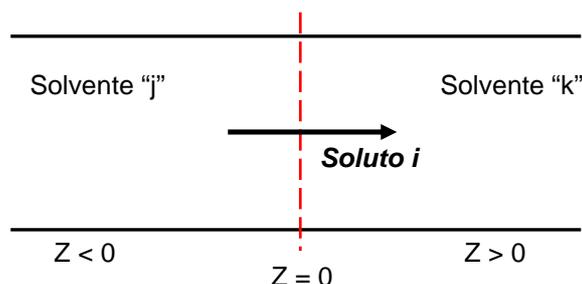


DIFUSIÓN DE UN SOLUTO EN DOS SOLVENTES INMISCIBLES

Sea la difusión del soluto, "i", en dos fases inmiscibles, "j" y "k". Se pretende encontrar el perfil de concentración de "i" a cada lado de la interfase para distintos tiempos.

Hipótesis:

- No existe reacción química
- No existe movimiento convectivo
- Presión y temperaturas constantes
- Difusión unidireccional
- La concentración de "i" para $t=0$ en la fase "j" es igual a $C_{ij,0}$, mientras que la concentración de "i" inicial en la fase "k" es $C_{ik,0}$ donde $C_{ij,0} > C_{ik,0}$
- Para $t > 0$, el soluto difunde desde la fase J a la fase K.
- Estado transitorio
- Fluidos fickianos (concentración de i es suficientemente pequeña)



Ec de continuidad

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \left(v_x \frac{\partial C_i}{\partial x} + v_y \frac{\partial C_i}{\partial y} + v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) = D \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) + R_i$$

1: Velocidad de acumulación del componente "i" por unidad de volumen

2: Velocidad neta de entrada del componente "i" por convección, por unidad de volumen

3: Velocidad de generación o destrucción del componente "i" por reacción química, por unidad de volumen

Simplificando la ecuación de continuidad queda:

$$\boxed{\frac{\partial c_i}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \right)}$$
 Ec diferencial en derivadas parabólicas

$$si \begin{cases} z < 0 & \frac{\partial C_{ij}}{\partial t} = D_{ij} \frac{\partial^2 C_{ij}}{\partial z^2} & (1) & \text{donde } C_{ij} : \text{concentracion de } i \text{ en el solvente } j \\ z > 0 & \frac{\partial C_{ik}}{\partial t} = D_{ik} \frac{\partial^2 C_{ik}}{\partial z^2} & (2) & \text{donde } C_{ik} : \text{concentracion de } i \text{ en el solvente } k \end{cases}$$

Para poder resolver las siguientes ecuaciones se deben establecer primero las condiciones límites(o de contorno) y la condición inicial del sistema. Estas son:

condicion inicial

$$\text{para } t = 0, C_{ij} = C_{ij0} \quad \forall z < 0$$

$$t = 0, C_{ik} = 0 \quad \forall z > 0$$

Condiciones de frontera

$$\text{para } z = 0 \Rightarrow j_{ij} = j_{ik} \Rightarrow -D_{ij} \frac{\partial C_{ij}}{\partial z} = -D_{ik} \frac{\partial C_{ik}}{\partial z} \quad \forall t > 0$$

$$z = 0 \Rightarrow m = \frac{C_{ik}}{C_{ij}} \quad m = \text{coef. de reparto (ley de distribucion o de reparto)}$$

La primera condición límite $z=0$ establece que no se acumula soluto en la interfase, es decir todo el flujo molar de i que entra, sale. En la segunda condición "m" también se puede llamar constante de la ley de Henry.

La solución de las ecuaciones (1) y (2) está dada por la función error de Gauss, las cuales son:

$$\begin{cases} C_{ij} = \mathcal{C}_1 \operatorname{erf} \eta + \mathcal{C}_2 & z < 0 \\ C_{ik} = \mathcal{C}_3 \operatorname{erf} \eta + \mathcal{C}_4 & z > 0 \end{cases} \quad \text{donde } \operatorname{erf} \eta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\eta e^{-\eta^2} d\eta \quad (\text{tabulada})$$

$$\eta = \left| \frac{z}{2\sqrt{D_{ij}t}} \right|$$

Nuevas condiciones de contorno

$$\text{para } t = 0 \Rightarrow \eta \rightarrow \infty \Rightarrow \operatorname{erf} \eta = 1$$

$$z = 0 \Rightarrow \eta = 0 \Rightarrow \operatorname{erf} \eta = 0$$

Reemplazando en las ecuaciones anteriores para $t=0$

$$\begin{cases} C_{ijo} = \mathcal{C}_1 + \mathcal{C}_2 & (z < 0) & ec.(I) \\ 0 = \mathcal{C}_3 + \mathcal{C}_4 & (z > 0) & ec.(II) \end{cases}$$

Reemplazando para $z=0$

$$C_{ij} = \mathcal{C}_2 \quad y \quad C_{ik} = \mathcal{C}_4 \quad \text{dividiendo m.a.m}$$

$$\begin{cases} \frac{C_{ik}}{C_{ij}} = \frac{\mathcal{C}_4}{\mathcal{C}_2} = m & ec.(III) \end{cases}$$

$$\begin{cases} D_{ij} \frac{\partial C_{ij}}{\partial z} = D_{ik} \frac{\partial C_{ik}}{\partial z} & ec.(IV) \end{cases}$$

$$\text{para } z < 0 \quad C_{ij} = \mathcal{C}_1 \operatorname{erf} \eta + \mathcal{C}_2 \Rightarrow C_{ij} = f[\eta(z,t)]$$

$$\frac{\partial C_{ij}}{\partial z} = \frac{dC_{ij}}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial z} = \frac{d}{d\eta} \left[\mathcal{C}_1 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 e^{-\eta^2} d\eta + \mathcal{C}_2 \right] * \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{|z|}{\sqrt{4D_{ij}t}} \right]$$

$$\frac{\partial C_{ij}}{\partial z} = \mathcal{C}_1 \frac{2e^{-\eta^2}}{\sqrt{\pi}} * \frac{1}{\sqrt{4D_{ij}t}}$$

$$\left. \frac{\partial C_{ij}}{\partial z} \right|_{z=0} = \mathcal{C}_1 \frac{1}{\sqrt{\pi}} * \frac{1}{\sqrt{D_{ij}t}}$$

Análogamente

$$\text{para } z > 0 \quad C_{ik} = \mathcal{C}_3 \operatorname{erf} \eta + \mathcal{C}_4 \Rightarrow C_{ik} = f[\eta(z,t)]$$

$$\left. \frac{\partial C_{ik}}{\partial z} \right|_{z=0} = \mathcal{C}_3 \frac{1}{\sqrt{\pi}} * \frac{1}{\sqrt{D_{ik}t}}$$

por ec.IV

$$D_{ik} \mathcal{C}_3 \frac{1}{\sqrt{\pi}} * \frac{1}{2\sqrt{D_{ik}t}} = D_{ij} * \mathcal{C}_1 \frac{1}{\sqrt{\pi}} * \frac{1}{2\sqrt{D_{ij}t}}$$

$$\mathcal{C}_3 = \mathcal{C}_1 \sqrt{\frac{D_{ij}}{D_{ik}}} \quad ec.(V)$$

El cálculo de las constantes se consigue resolviendo el sistema de ecuaciones formado por:

$$\begin{cases} C_{ijo} = \mathcal{C}_1 + \mathcal{C}_2 & (I) \\ 0 = \mathcal{C}_3 + \mathcal{C}_4 & (II) \\ \mathcal{C}_4 = m \mathcal{C}_2 & (III) \\ \mathcal{C}_3 = \mathcal{C}_1 \sqrt{\frac{D_{ij}}{D_{ik}}} & (V) \end{cases}$$

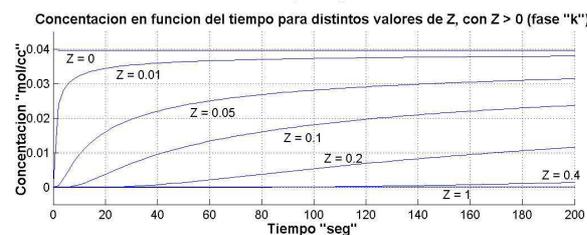
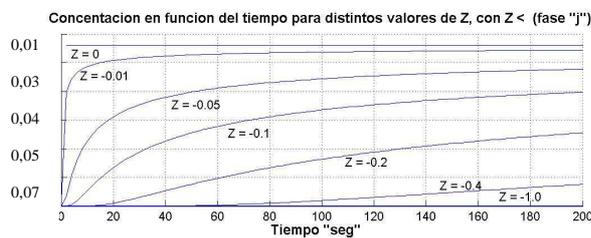
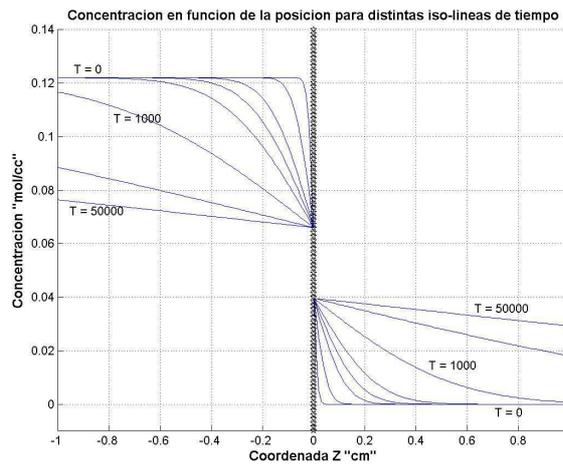
Trabajando se llega:

$$\mathcal{C}_4 = \frac{m C_{ijo}}{1 - m \sqrt{D_{ik}/D_{ij}}} \quad \mathcal{C}_3 = \frac{-m C_{ijo}}{1 - m \sqrt{D_{ik}/D_{ij}}} \quad \mathcal{C}_1 = \frac{C_{ijo}}{1 - \frac{1}{m} \sqrt{D_{ij}/D_{ik}}} \quad \mathcal{C}_2 = \frac{C_{ijo}}{1 - m \sqrt{D_{ik}/D_{ij}}}$$

<p>para $z < 0$</p> $C_{ij} = \frac{C_{ijo}}{1 - \frac{1}{m} \sqrt{D_{ij}/D_{ik}}} * \operatorname{erf} \left \frac{z}{\sqrt{4D_{ik}t}} \right + \frac{C_{ijo}}{1 - m \sqrt{D_{ik}/D_{ij}}}$	<p>para $z > 0$</p> $C_{ik} = \frac{m C_{ijo}}{1 - m \sqrt{D_{ik}/D_{ij}}} \left[1 - \operatorname{erf} \left \frac{z}{\sqrt{4D_{ik}t}} \right \right]$
--	--

Finalmente se obtienen expresiones de la concentración en función del tiempo. Para poder representarlas gráficamente habría que utilizar un grafico tridimensional, pero esto se puede solucionar manteniendo una variable fija y graficando las otras dos. Es decir, mediante curvas de nivel de tiempo y de posición “z”.

Los gráficos siguientes muestran las variaciones de la concentración en función de “z” y la variación de la concentración en función del tiempo para valores de “z”



EJEMPLO:

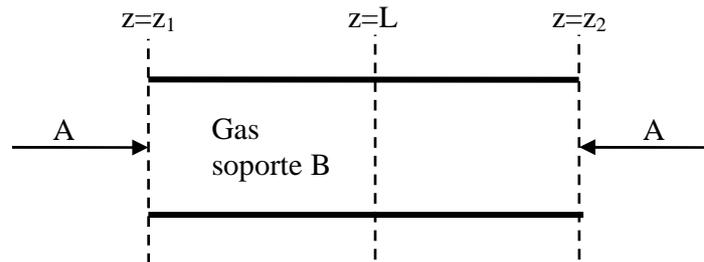
Sea la difusión de un gas A en otro gas soporte estanco B en un tubo de 10 cm de largo abierto por ambos lados, como se muestra en la siguiente figura:

Datos

$$\text{en } z_1 \quad C_A = C_{A1} = 5 \text{ mol/l}$$

$$\text{en } z_2 \quad C_A = C_{A2} = 5 \text{ mol/l}$$

$$D_{AB} = 0.0018 \text{ cm}^2/\text{s} \quad k = 7.2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad v = 0.001 \text{ cm/s}$$



- graficar $C_A=f(z)$ para EE; FD
- graficar $C_A=f(z)$ para EE; FD; RQ (orden 1)

Solución

- Simplificando la ecuación de continuidad queda:

$$-D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) = 0 \Rightarrow \left(\frac{d^2 C_A}{dz^2} \right) = 0$$

Integrando dos veces respecto a z queda:

$$C_A = \varphi_1 z + \varphi_2$$

Planteando las condiciones de contorno se llega a:

$$C_A = 5 \left[\text{mol/l} \right]$$

- Simplificando la ecuación de continuidad queda:

$$D_{AB} \left(\frac{d^2 C_A}{dz^2} \right) + R_A = 0 \Rightarrow \boxed{\frac{d^2 C_A}{dz^2} - \frac{k}{D_{AB}} \cdot C_A = 0}$$

$$C_A = \varphi_1 e^{z \cdot m} + \varphi_2 e^{-z \cdot m} \quad (I) \quad \text{si} \quad m = \sqrt{k/D_{AB}}$$

Condiciones de contorno

$$\text{en } z = z_1 = 0 \quad C_A = C_{A1}$$

$$\text{en } z = z_2 = 10 \quad C_A = C_{A2}$$

Reemplazando

$$C_{A1} = \mathcal{C}_1 + \mathcal{C}_2 \quad \text{y} \quad C_{A2} = \mathcal{C}_1 e^{10.m} + \mathcal{C}_2 e^{-10.m}$$

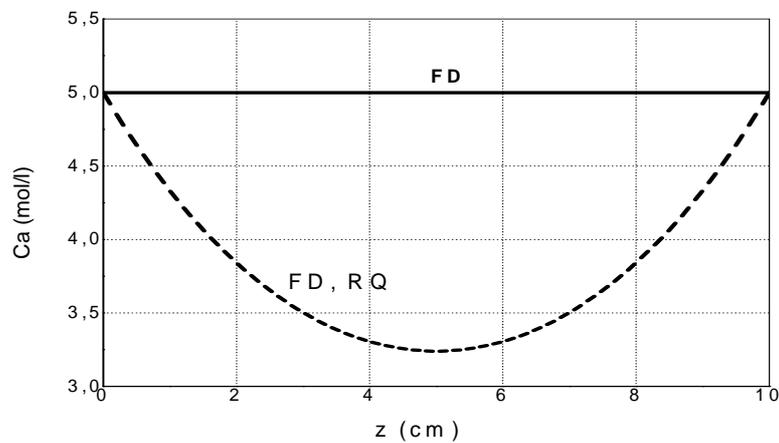
$$\mathcal{C}_2 = \frac{C_{A2} - C_{A1} e^{10m}}{e^{-10m} - e^{10m}} \quad \mathcal{C}_1 = \frac{C_{A1} e^{-10m} - C_{A2}}{e^{-10m} - e^{10m}}$$

$$C_A = \frac{C_{A1} e^{-10m} - C_{A2}}{e^{-10m} - e^{10m}} e^{z.m} + \frac{C_{A2} - C_{A1} e^{10m}}{e^{-10m} - e^{10m}} e^{-z.m}$$

Reemplazando los valores:

$$C_A = \frac{5e^{-10 \cdot 0.2} - 5}{e^{-10 \cdot 0.2} - e^{10 \cdot 0.2}} e^{z \cdot 0.2} + \frac{5 - 5e^{10 \cdot 0.2}}{e^{-10 \cdot 0.2} - e^{10 \cdot 0.2}} e^{-z \cdot 0.2}$$

$$C_A = \frac{5e^{-2} - 5}{e^{-2} - e^2} e^{z \cdot 0.2} + \frac{5 - 5e^2}{e^{-2} - e^2} e^{-z \cdot 0.2}$$



Bibliografía

1. Elementos de ingeniería de las Reacciones Químicas. H. Scout Fogler, 3ª Edición
2. Cinética Química. J. M. Smith. CECSA.
3. Introducción al Diseño de Reactores Químicos. I.H.Farina, O.A.Ferretti, G.F. Barreto. Eudeba 1966
4. Transferencia de masa. Sherwood, Pigford, Wilke. Ed. Geminis. 1979.
5. Fundamento de transferencia de momento, calor y masa. Welty, Wic, Wilson.
6. Fundamento de catálisis. G Aguilar Ríos, J salmones Blázquez. Ed. Alfaomega 1ª Edición. 2002
7. Procesos de transporte y operaciones unitarias. C.J. Geankoplis. 3ª Edición. México 1998. Ed CECSA.
8. Operaciones de separación en ingeniería química (método de cálculo). P. Martinez, E. Rus. Ed Pearsan Prentice Hall