

LABORATORIO DE OPERACIONES UNITARIAS III

GUÍA PRÁCTICA DE DIFUSIVIDAD

Agosto de 2000

OBJETIVOS

- Determinar el valor de la difusividad de una sustancia en aire a temperatura ambiente.
- Comparar el valor de la difusividad reportado en la literatura o calculado por los diferentes métodos con el obtenido en la práctica.
- Conocer y Analizar el funcionamiento del equipo, con base a los resultados obtenidos.

MARCO TEÓRICO

Cuando un sistema contiene dos o más componentes cuyas concentraciones varían de punto a punto, hay una gran tendencia a la transferencia de masa, minimizando las diferencias de concentración en el sistema. El transporte de un constituyente, de una región de alta concentración a una de concentración baja, se denomina transferencia de masa.

El mecanismo de transferencia de masa, así como el de transferencia de calor, dependen del sistema dinámico en que tiene lugar. La masa se puede transferir por movimiento molecular en fluidos en reposo, o bien puede transferirse desde una superficie contenida en el seno de fluido que se mueve, ayudada por las características dinámicas de flujo, esto es el movimiento forzado de grandes grupos de moléculas.

La difusión molecular es el viaje de uno o más componentes a través de otros ocasionados por una diferencia de concentraciones o de potencial químico cuando se ponen en contacto dos fases inmiscibles, que se encuentran estancadas o en régimen laminar.

La rapidez con la cual se transfiere un componente en una mezcla dependerá del gradiente de concentración existente en un punto y en una dirección dados. Su movimiento está descrito por el flux, el cual está relacionado con la difusividad por medio de la Primera Ley de Fick para un sistema isobárico e isotérmico.

Primera Ley de Fick.

Las leyes de transferencia de masa, muestran la relación entre el flujo de sustancia que se difunde y el gradiente de concentración responsable de dicha transferencia.

La relación básica para difusión molecular, define el flux molar relativo a la velocidad molar promedio, el cual se designa por J_A . Una relación empírica para este flux molar, postulada por Fick, define la difusión del componente A en un sistema isobárico o isotérmico, así:

$$J_A z = - D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (1)$$

Para difusión en la dirección z, donde J_A es el flux molar en la dirección z relativa a la velocidad molar promedio, dC_A/dz es el gradiente de concentración de A en la dirección z y D_{AB} es un factor de proporcionalidad, conocido como difusividad másica o coeficiente de difusión del componente A en el componente B, el signo negativo hace hincapié que la difusión ocurre en el sentido de decremento en concentración.

Una relación de flujo más general, que no es restringida a sistemas isobáricos e isotérmicos, conocida como Ley de Groot, es la siguiente:

$$J_A z = -c D_{AB} dy_A/dz \quad (2)$$

Donde c es la concentración global de la mezcla y y_A es la fracción molar de A .

Difusividad o Coeficiente de Difusión.

La difusividad, se define como el factor de proporcionalidad de la ecuación de Fick sus dimensiones se obtienen de la ecuación (1), así:

$$D_{AB} = -J_A z / (dc_A/dz) = (M/L^2 t) / (M/L^3 * 1/L) = L^2/t \quad (3)$$

Donde M son unidades de masa, L de longitud y t unidades de tiempo.

La difusividad másica es una propiedad del sistema que depende de la temperatura, de la presión y de la naturaleza de los componentes.

En la literatura se reporta diferentes métodos analíticos para el cálculo de la difusividad, cada una con algunas limitaciones, coincidiendo generalmente en que la difusividad varía directamente con la temperatura, elevada a los tres medios e inversamente proporcional con la presión, así:

$$D_{AB} P_2 T_2 = D_{AB} P_1 T_1 (T_2/T_1)^{3/2} * (P_1/P_2) \quad (4)$$

Difusión a través de una película de gas estancado. Fundamentos de la celda de Arnold.

Estado estable.

El coeficiente de difusión, para un sistema gaseoso, puede ser medido experimentalmente en una celda de difusión. Consta de un tubo angosto parcialmente lleno con líquido puro A, (figura 1), el cual se mantiene a temperatura y presión constante por medio de un baño de agua. Un gas B se hace fluir a través del terminal abierto del tubo; debe tener una solubilidad despreciable en el líquido A al tiempo que debe ser inerte químicamente a él. El componente A se vaporiza y difunde dentro de la fase gaseosa. La velocidad de vaporización de A, puede ser expresada matemáticamente en términos del flujo másico o molar.

Figura 1

Realizando un balance de materia a través de un volumen diferencial a lo largo del tubo, teniendo a A_t como área transversal al flujo se obtiene:

(5)

Dividiendo esta expresión por el volumen $A_t \delta z$ y evaluando el límite cuando δz tiende a cero, se obtiene la ecuación diferencial siguiente :

(6)

Esta relación, estipula un flujo molar constante de A en la fase gaseosa desde Z_1 hasta Z_2 .

Considerando solamente el plano que pasa por Z_1 y la restricción que el gas es insoluble en el líquido A, se deduce que el flujo NBZ es igual a cero a lo largo de toda la columna, de tal manera que el componente B se

comporta como un gas estancado.

El flujo molar constante de A se puede describir por la siguiente ecuación:

(7)

$$c_A/c = y_A$$

Esta ecuación se puede integrar en las condiciones límites:

$$Z = Z_1, y_A = y_{A1}$$

$$Z = Z_2, y_A = y_{A2}$$

Integrando se obtiene:

(8)

Donde z es la trayectoria difusiva.

El promedio logarítmico de la concentración del componente B se define como:

$$y_{BLM} = (y_{A2} - y_{A1}) / \ln ((1 - y_{A2}) / (1 - y_{A1})) \quad (9)$$

Como $N_{BZ} = 0$ y para gases, $c = P/RT$, si se reemplaza (9) en (8) se obtiene:

$$N_{AZ} = (D_{AB}P/RTZ)(y_{A1} - y_{A2})/y_{BML}$$

La ecuación (10) describe el flujo de masa en la película de gas estancado.

Colocando el flux de A como función del volumen y la concentración de A en el líquido se tiene:

(11)

Sabiendo que $V = A_t \cdot h$:

(12)

y que $dh = -dz$, se obtiene:

(13)

Iguando 13 y 10 e integrando se obtiene:

Esta ecuación corresponde a una línea recta, donde la pendiente viene siendo

A partir de esta ecuación y teniendo los datos de altura para diferentes tiempos, se puede hallar la difusividad de un sistema binario empleando la Celda de Arnold.

Estado pseudo-estable.

En muchas operaciones de transferencia de masa, uno de los límites puede moverse con el tiempo, tal es el

caso real de la celda de difusión de Arnold. Si la longitud de la trayectoria de difusión varía muy poco en un tiempo relativamente largo, un modelo de difusión pseudo-estable se puede usar. Cuando esta condición existe, la ecuación (10) describe el flujo de masa en la película de gas estancado.

EQUIPO

El equipo que se va a utilizar para la practica consta de:



Figura 2. Celda basada en los principios de la Celda de Difusión de Arnold

ubicada en los Laboratorios de Ingeniería Química

- *Válvula reguladora de flujo:* Permite regular el flujo de entrada del aire, aunque es preferible usar la segunda válvula para esta función.

- *Filtro de aire:* Realiza una limpieza preliminar del aire antes que entre a la columna de absorción.
- *Columna de adsorción.* La longitud de la columna, es en este caso la variable más importante puesto que de ella depende, la calidad del aire que pase por el tubo de difusión, en cuanto a la humedad, pues es fundamental que el aire llegue al tubo de difusión completamente seco. El equipo actualmente tiene un tubo de PVC el cual hace el papel de las columnas de absorción.
- *Amortiguadores de flujo.* Después de las columnas, van instalados los amortiguadores de flujo que también sirven como recolectores de partículas, para esto se dispone de un frasco de plástico de lugar de dos balones de tubuladura lateral.
- *Serpentín de cobre:* Del amortiguador de flujo, sale el serpentín de cobre que conducirá el aire dentro de la cuba con el fin de uniformizar la temperatura del sistema.
- *Cuba.* La cuba va con agua hasta un nivel ligeramente superior al tubo de difusión.
- *Tubo de difusión.* Este está acoplado a la cuba por medio de manguera, posee tres pequeñas tubuladuras para adicionar la sustancia al capilar, tomar presión y colocar un termómetro. El tubo tiene suficiente longitud (aproximadamente 62 cm), tal que cuando el aire pase sobre el capilar sea un flujo normal a fin que se aproxime al estado pseudo-estable.
- *Medidor de orificio y válvula reguladora de flujo.* El tubo de difusión por su extremo de salida del aire, se acopla a una tubería de cobre mediante una manguera, que permite un sello hermético con el orificio de la cuba por el cual sale dicho tubo; a esta tubería de cobre está conectado un dispositivo medidor de flujo: un orificio de dos milímetros de diámetro con tomas de presión que van conectados a un manómetro diferencial de agua.

En el extremo de la tubería de cobre y a un metro del medidor está instalada una válvula la cual permite regular el flujo y presión en el sistema.

- *Manómetro de mercurio:* Permita medir la presión manométrica a la cual está circulando el aire en el tubo de difusión.

Además de este equipo para realizar la práctica se necesita disponer de:

- Un teodolito. Permite medir el nivel del líquido en el capilar.
- Un cronómetro.
- Un termómetro: Para medir la temperatura del baño.
- Una jeringa. Se utiliza para introducir la muestra en el capilar
- Un termostato o una resistencia para calentamiento: Se emplean para calentar el baño de agua y así poder medir la difusividad de la sustancia escogida en aire a una temperatura mayor a la temperatura ambiente.
- Un agitador manual. Se utiliza para uniformizar la temperatura del baño.
- Algodón y alambre delgado: Para limpiar el capilar antes y después de terminada la práctica, en caso que se necesite. El proceso de limpieza se debe hacer con mucho cuidado, evitando que el algodón pueda quedar dentro del capilar.

Figura 3. Circulación del aire en el equipo

SUSTANCIAS SUGERIDAS PARA TRABAJAR

- Éter

- Disulfuro de carbono
- Acetona
- Cloroformo
- Tetracloruro de carbono
- Benceno
- Tolueno
- Agua
- n-butanol

10. Anilina

PROCEDIMIENTO.

Acondicionamiento del tubo de difusión y de la cuba

- En caso de que se desee trabajar con una sustancia diferente a aquélla con la cual se realizó la última práctica en este equipo es necesario limpiar el capilar.
- Adicionar la sustancia problema al capilar gota a gota, mediante una jeringa que debe ser previamente lavada. Dejar una trayectoria de difusión entre 2.5 y 3.5 cm, con el objeto que las diferencias de nivel sean mayores y se faciliten las lecturas con el teodolito. Una vez adicionada la sustancia colocar el tapón respectivo a la tubuladura de alimentación.
- Permitir la entrada de aire al tubo de difusión (Hay que tener precaución en realizar este paso antes de llenar la cuba, pues el agua se podría entrar al tubo de difusión).
- Llenar la cuba con agua hasta un nivel ligeramente superior al tubo de difusión, para garantizar que todo el sistema se encuentre a la misma temperatura. Para la toma de datos a una temperatura mayor, es necesario uniformizar la temperatura del agua calentando en diferentes puntos y usando un agitador.

Estabilización de flujo y presión.

- Para el ajuste de flujo y presión del sistema, se debe tener cuidado de no presurizar el equipo por encima de 770 mmHg, ya que esta es la máxima presión de operación permisible del equipo.
- Dejar pasar un flujo que produzca como máximo una caída de presión de 3 mm de agua a través del orificio. Este flujo y presión, se ajustan manipulando las válvulas : salida del compresor y la terminal del sistema, aunque preferiblemente se debe usar la ubicada en el terminal del sistema, ya que permite un mejo más cuidadoso. Esta caída de presión en el orificio puede garantizar un flujo laminar, aunque sería mejor verificarlo midiendo el caudal de aire a la salida.
- Cuando se tengan presión y flujo estabilizados en un valor deseado dejar transcurrir de 10 a 15 min mientras se alcanza el estado estacionario.

Acondicionamiento del teodolito y toma de lecturas.

- Colocar el teodolito aproximadamente a un metro de distancia de la cuba y nivelarlo por medio del tornillo de ajuste fino que tiene para tal fin debajo del ocular; cuando la burbuja del nivel de alcohol este perfectamente centrada , indica que el teodolito está nivelado.
- Alinear el retículo del ocular con la parte inferior del menisco, tomando como referencia la mitad del lente, es decir, que el retículo aparezca dividiéndolo en dos partes.
- Tomar la lectura superior de la trayectoria de difusión , la cual coincide con la parte terminal de la sección del capilar y no en la unión de este con el tubo.
- Tomar la lectura del nivel del menisco en el capilar y simultáneamente poner en funcionamiento el cronómetro. Los intervalos de tiempo entre lectura dependen de la sustancia con la que se vaya a trabajar. Para presiones de vapor menores de 20 mmHg, el intervalo de lectura debe ser de una hora,

para presiones de vapor entre 20 y 80 mmHg, media hora, para presiones de vapor entre 80 y 250 mmHg, quince minutos y para presiones de vapor superiores a 250 mmHg, diez minutos. Se considera que diez lecturas son suficientes.

Finalización del ensayo.

Una vez terminada la práctica, se debe a hacer lo siguiente:

- Retirar agua de la cuba hasta alcanzar un nivel inferior al tubo de difusión
- Suspender el flujo de aire.
- Limpiar el capilar, a menos que no se necesite. La limpieza se puede realizar con un algodón y un alambre

Recomendaciones

- Antes de empezar la práctica, debe revisarse que no haya escapes en la cuba.
- Es posible que las columnas de adsorción se obstruyan por el extremo donde entra el aire, debido a que esta parte es prácticamente la que retira la humedad, formándose un bloque compacto de cloruro de calcio que impide el flujo. Si esto ocurre, basta quitar la copa de reducción de este extremo, y retirar el cloruro gastado, quedando la columna nuevamente en condiciones de operar.
- Es preferible que las lecturas del teodolito las realice una sola persona, con el fin de tomar siempre la misma referencia. El teodolito debe permanecer fijo en el mismo lugar.

TABLA DE DATOS.

Temperatura del sistema (agua) (°C:)
Presión de operación (mmHg)
Caída de presión a través del orificio (mmH ₂ O)
Diámetro del capilar (mm):
Nivel de referencia (Z ₂)(cm)

Tiempo(min)	Z _t (cm)
-------------	---------------------

Z₂: Nivel superior de la trayectoria de difusión

Z₁: Nivel del menisco del líquido en el tiempo.

MUESTRA DE CÁLCULOS

Para los siguientes cálculos se utilizaran los subíndices A y B para indicar la sustancia y el aire respectivamente

La ecuación con la cual se va a trabajar es la siguiente:

- Variables en la ecuación:
- DENSIDAD MOLAR EN FASE LÍQUIDA (c_{AL})

$$c_{AL} = (/MA)$$

Donde:

= densidad del dietil-éter

MA= peso molecular del dietil-éter.

- PRESIÓN

P = presión total de operación. Para calcularla se hace lo siguiente:

h mm Hg= variación observada en el manómetro del laboratorio

$$P = (P_{atm} \text{ (mmHg)} + \delta h) * 133.3224 = P \text{ (Pa)}$$

- TEMPERATURA

$$T \text{ (K)} = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15$$

- FRACCIÓN MOLAR DE LA SUSTANCIA AL INICIO DE LA TRAYECTORIA DE DIFUSIÓN.

$$y_{A1} = (P_v / P)$$

P_v= presión de vapor de la sustancia a temperatura ambiente del ensayo.

- FRACCIÓN MOLAR DEL AIRE AL INICIO DE LA TRAYECTORIA DE DIFUSIÓN

$$y_{B1} = 1 - y_{A1}$$

- FRACCIÓN MOLAR DEL AIRE Y DE LA SUSTANCIA AL FINAL DE LA TRAYECTORIA DE DIFUSIÓN.

$$y_{B2} = 1$$

Este valor es debido a que el contenido de la sustancia en la corriente de aire es despreciable, por lo cual $y_{A2} = 0$

- MEDIA LOGARÍTMICA DE LA FRACCIÓN MOLAR DEL AIRE

$$y_{BML} = (y_{B2} - y_{B1}) / \ln(y_{B2} / y_{B1})$$

- CÁLCULO DE LA DIFUSIVIDAD EXPERIMENTAL

Donde m: Pendiente de la grafica $(H_{22} - H_{12})/2$ vs t, la cual se determina a partir de una regresión lineal de los datos experimentales.

Figura 4. Alturas en el capilar

$$H_{12} = (Z_2 - Z_0)^2$$

$$H_{22} = (Z_2 - Z_1)^2$$

Z₂= Nivel superior de la trayectoria de difusión

Z1= Nivel de menisco de líquido en el tiempo

Zo= Nivel de menisco del líquido en el tiempo $t=0$

TABLA N° 3 Diferencias de los cuadrados de H2–H1 en función del tiempo

Tiempo(min)	$(H2 - H1)/2$ (cm2)
-------------	------------------------

A partir de los datos de la tabla se genera la gráfica, se elabora una regresión lineal y se observa la correlación.

$$T = b + m \cdot (H2 - H1)/2$$

Ya hallada la pendiente, se puede hallar la difusividad despejándola de la ecuación.

- **CÁLCULO DE LA DIFUSIVIDAD TEÓRICA:**

Si la difusividad de la sustancia a trabajar en aire no se encuentra en la literatura a la temperatura deseada, se puede calcular por los métodos que han planteado diferentes autores para el cálculo de difusividad de gases. Para este caso, se puede consultar el libro de Treybal [3], el Manual del Ingeniero Químico de Perry, entre otros.

BIBLIOGRAFÍA

- CAICEDO, Luis. Guías para el Laboratorio de Operaciones Unitarias III. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1987.
- OMAÑA GARCÍA, Daniel Guzmán, y CARVAJAL MONCADA, Juan Germán. Diseño, construcción y puesta en marcha de un sistema para medir difusividades de gases. Proyecto de grado para optar el título de Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1975.
- TREYBAL, Robert. Operaciones de Transferencia de Masa. Segunda edición, McGrawHill, México, 1998.

Manómetro

Serpentines de cobre

Cuba

Tubo de difusión

Amortiguadores de flujo

Medidor de orificio

Manómetro de mercurio

Columna de adsorción

Filtro de aire

Válvula reguladora de flujo a la salida del compresor

Válvula reguladora de flujo en la terminal del sistema

Papel milimetrado

A

h

ZT

Z

B

Regulador

Válvula reguladora de flujo en la terminal del sistema

Teodolito

Capilar

Papel milimetrado

Manómetro de mercurio

Medidor de orificio

Tubo de difusión

Serpentines de cobre

Cuba

Columna de adsorción

Manómetro

Filtro de aire

Amortiguadores de flujo

Válvula reguladora de flujo a la salida del compresor

Z0

Z2

H1

A

