Transferência de Massa: Coeficientes de difusão

Isabel Coelhoso

imrc@fct.unl.pt

Lic. Engenharia Química e Biológica

Fenómenos de Transferência II

Coeficiente de Difusão

$$\mathbf{J}_A = -D_{AB} \nabla c_A$$

D = f(P, T, nat. componente)

Valores típicos de D:

Gases: 1×10^{-5} - 1×10^{-4} m^2/s

Líquidos: 0.5×10^{-9} - 2×10^{-9} m^2/s

Sólidos: 1×10^{-24} - 1×10^{-12} m^2/s

Coeficiente de Difusão

$$\mathbf{J}_A = -D_{AB} \nabla c_A$$

- A constante de proporcionalidade

$$D_{AB} = \frac{-J_{A,z}}{dc_A / dz} = \left(\frac{M}{L^2 t}\right)\left(\frac{1}{M / L^3 \cdot 1/L}\right) = \frac{L^2}{t}$$

- Semelhante à viscosidade cinemática, ν, e à difusividade térmica, α

Coeficientes de Difusão em Gases

Gas pair	Temperature (°K)	Diffusion coefficient ($cm^2\ sec^{-1}$)
Air–CH_4	282	0.196
Air–C_2H_5OH	273.0	0.102
Air–CO_2	282	0.148
	317.2	0.177
Air–H_2	282	0.710
Air–D_2	296.8	0.565
Air–H_2O	289.1	0.282
	298.2	0.260
	312.6	0.277
	333.2	0.305
Air–He	282	0.658
Air–O_2	273.0	0.176
Air–*n*-hexane	294	0.080
Air–*n*-heptane	294	0.071
Air–benzene	298.2	0.096
Air–toluene	299.1	0.086
Air–chlorobenzene	299.1	0.074
Air–aniline	299.1	0.074
Air–nitrobenzene	298.2	0.086
Air–2-propanol	299.1	0.099
Air–butanol	299.1	0.087
Air–2-butanol	299.1	0.089
Air–2-pentanol	299.1	0.071
Air–ethylacetate	299.1	0.087
CH_4–Ar	307.2	0.218
CH_4–He	298	0.675
CH_4–H_2	298.0	0.726
CH_4–H_2O	307.7	0.292
[illegible]	295.8	0.212

Coeficientes de Difusão em Gases

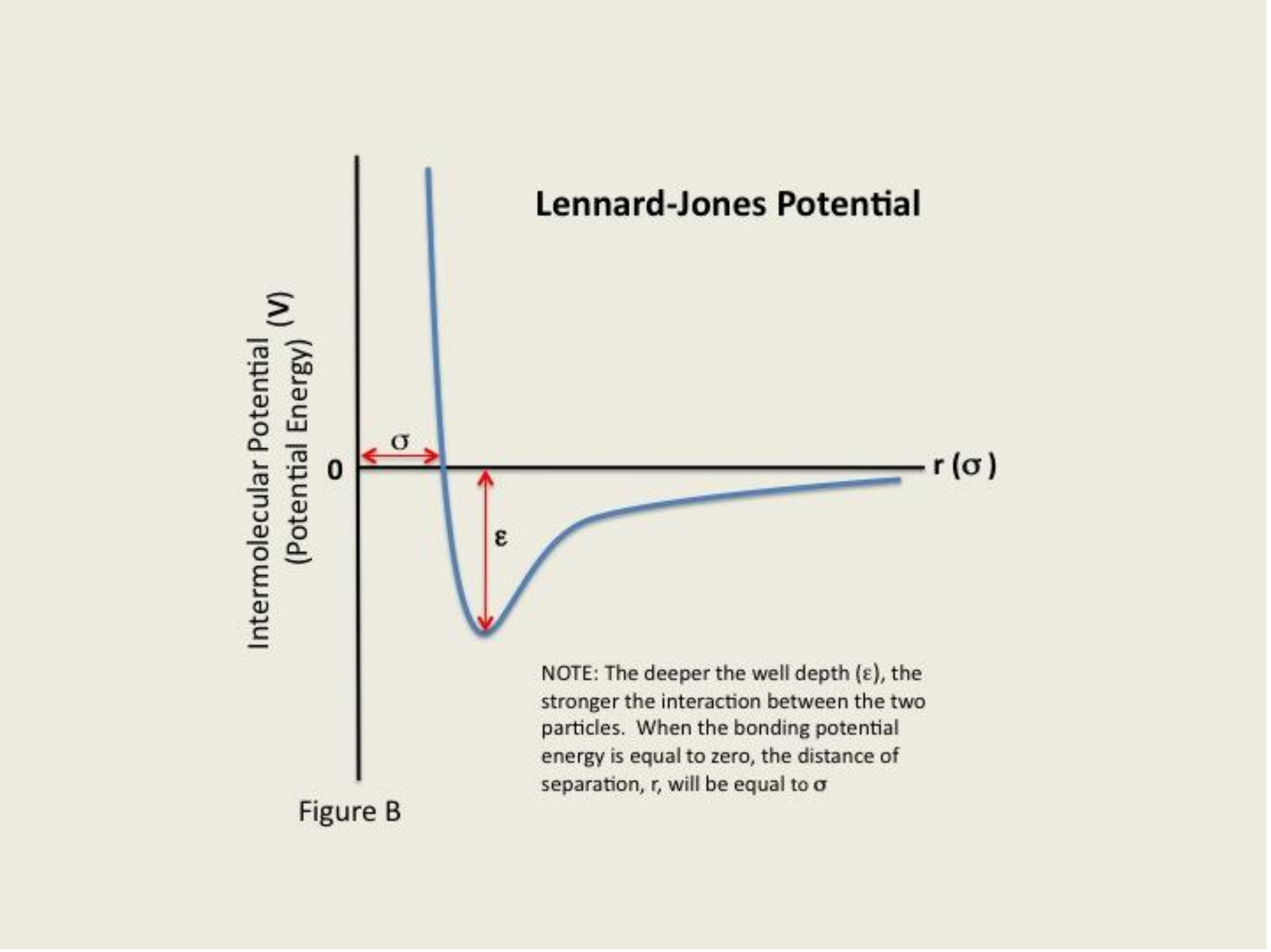
Misturas binárias a baixa pressão   Teoria Cinética de Chapman- Enskog

Coeficientes de transporte são função da energia potencial de interacção
entre um par de moléculas no gás

$$U(r) = 4\,\varepsilon\,[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^{6}]$$

Potencial de Lennard - Jones   Energia de interacção   Diâmetro de colisão

Coeficientes de Difusão em Gases



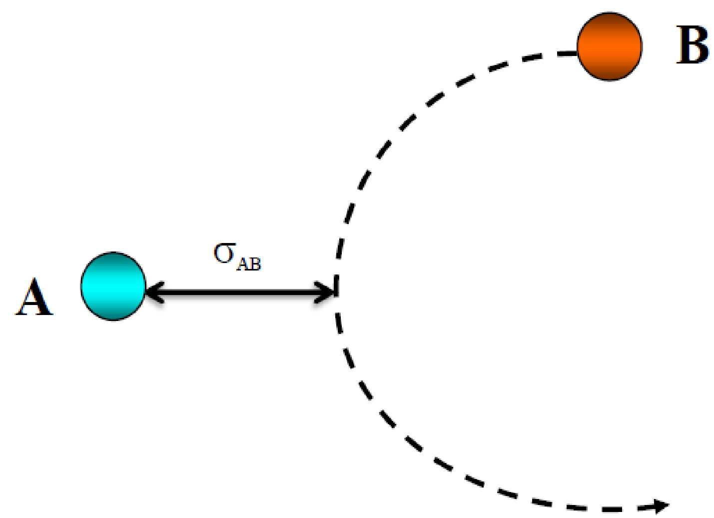
Coeficientes de Difusão em Gases

$$\boxed{D_{AB} = 1,858x10^{-3} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{P\sigma^2_{AB}\Omega_D} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}$$

D_{AB} = coeficiente de difusão da espécie A na espécie B em cm^2/s
M_A e M_B = massas moleculares das substâncias gasosas A e B.
P = pressão total em atm
σ_i = diâmetro de colisão (Å) (i = A ou B)
σ_{AB} = distância limite (Å)
T = temperatura em Kelvin
Ω = integral de colisão (adimensional)

Coeficientes de Difusão em Gases

σ_{AB} = É uma distância limite de colisão entre as moléculas A e B, ou seja, quando uma molécula B em movimento vindo ao encontro de uma molécula A parada, a molécula B chegará a uma distância limite, na qual é repelida pela primeira, conforme a figura abaixo.



Coeficientes de Difusão em Gases

$$\boxed{D_{AB} = 0.001858 \frac{\sqrt{T^3\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)}}{P\sigma_{AB}^2\Omega_D}}$$

cm^2/s atm

Integral de colisão

Função da T e do potencial intermolecular

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

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B}$$

$\Omega_D = f\ (k\ T/\varepsilon_{AB})$

Estes valores encontram-se tabelados!

Table 5.1-2. *Lennard–Jones potential parameters found from viscosities*

Substance		σ (Å)	ε/k_B (°K)
Ar	Argon	3.542	93.3
He	Helium	2.551	10.22
Kr	Krypton	3.655	178.9
Ne	Neon	2.820	32.8
Xe	Xenon	4.047	231.0
Air	Air	3.711	78.6
Br_2	Bromine	4.296	507.9
CCl_4	Carbon tetrachloride	5.947	322.7
CF_4	Carbon tetrafluoride	4.662	134.0
$CHCl_3$	Chloroform	5.389	340.2
CH_2Cl_2	Methylene chloride	4.898	356.3
CH_3Br	Methyl bromide	4.118	449.2
CH_3Cl	Methyl chloride	4.182	350
CH_3OH	Methanol	3.626	481.8
CH_4	Methane	3.758	148.6
CO	Carbon monoxide	3.690	91.7
CO_2	Carbon dioxide	3.941	195.2
CS_2	Carbon disulfide	4.483	467
C_2H_2	Acetylene	4.033	231.8
C_2H_4	Ethylene	4.163	224.7
C_2H_6	Ethane	4.443	215.7
C_2H_5Cl	Ethyl chloride	4.898	300
C_2H_5OH	Ethanol	4.530	362.6
CH_3OCH_3	Methyl ether	4.307	395.0
CH_2CHCH_3	Propylene	4.678	298.9
CH_3CCH	Methylacetylene	4.761	251.8
C_3H_6	Cyclopropane	4.807	248.9
C_3H_8	Propane	5.118	237.1
n-C_3H_7OH	n-Propyl alcohol	4.549	576.7
CH_3COCH_3	Acetone	4.600	560.2
CH_3COOCH_3	Methyl acetate	4.936	469.8
n-C_4H_{10}	n-Butane	4.687	531.4
iso-C_4H_{10}	Isobutane	5.278	330.1
$C_2H_5OC_2H_5$	Ethyl ether	5.678	313.8
$CH_3COOC_2H_5$	Ethyl acetate	5.205	521.3

Coeficientes de Difusão em gases

Table 5.1-3. *The collision integral* Ω

k_BT/ε	Ω	k_BT/ε	Ω	k_BT/ε	Ω
0.30	2.662	1.65	1.153	4.0	0.8836
0.35	2.476	1.70	1.140	4.1	0.8788
0.40	2.318	1.75	1.128	4.2	0.8740
0.45	2.184	1.80	1.116	4.3	0.8694
0.50	2.066	1.85	1.105	4.4	0.8652
0.55	1.966	1.90	1.094	4.5	0.8610
0.60	1.877	1.95	1.084	4.6	0.8568
0.65	1.798	2.00	1.075	4.7	0.8530
0.70	1.729	2.1	1.057	4.8	0.8492
0.75	1.667	2.2	1.041	4.9	0.8456
0.80	1.612	2.3	1.026	5.0	0.8422
0.85	1.562	2.4	1.012	6	0.8124
0.90	1.517	2.5	0.9996	7	0.7896
0.95	1.476	2.6	0.9878	8	0.7712
1.00	1.439	2.7	0.9770	9	0.7556
1.05	1.406	2.8	0.9672	10	0.7424
1.10	1.375	2.9	0.9576	20	0.6640
1.15	1.346	3.0	0.9490	30	0.6232
1.20	1.320	3.1	0.9406	40	0.5960
1.25	1.296	3.2	0.9328	50	0.5756
1.30	1.273	3.3	0.9256	60	0.5596
1.35	1.253	3.4	0.9186	70	0.5464
1.40	1.233	3.5	0.9120	80	0.5352
1.45	1.215	3.6	0.9058	90	0.5256
1.50	1.198	3.7	0.8998	100	0.5130
1.55	1.182	3.8	0.8942	200	0.4644
1.60	1.167	3.9	0.8888	300	0.4360

Source: Data from Hirschfelder et al. (1954).

Coeficientes de Difusão em Gases

Variação com a Pressão e a Temperatura

$$D_{AB_{T_2,P_2}} = D_{AB_{T_1,P_1}} \left(\frac{P_1}{P_2}\right)\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3/2} \boxed{\frac{\Omega_{D|T_1}}{\Omega_{D|T_2}}}$$

~1 para P e T baixas

$D_{AB}\ \alpha\ T^{3/2}$

$D_{AB}\ \alpha\ 1/P$

Coeficientes de Difusão em Gases

Faça uma estimativa do coeficiente de difusão do dióxido de carbono em ar a 20ºC e à pressão atmosférica, utilizando a equação de Hirschfelder

$$\boxed{D_{AB} = 0.001858 \frac{\sqrt{T^3\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)}}{P\sigma_{AB}^2\Omega_D}}$$

Coeficientes de Difusão em gases

$\sigma_{AB} = 0.5\,(\sigma_A + \sigma_B)$

$\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A \,.\, \varepsilon_B)^{0.5}$

$\Omega_D = f\,(k\,T/\varepsilon_{AB})$

A= CO_2

B= ar

σ_A= ?

ε_A/k= ?

σ_B= ?

ε_B/k= ?

$$\boxed{D_{AB} = 0.001858\,\frac{\sqrt{T^3\left(\dfrac{1}{M_A}+\dfrac{1}{M_B}\right)}}{P\sigma_{AB}^2\Omega_D}}$$

Coeficientes de Difusão em gases

$A = CO_2$ $B = ar$

$\sigma_A = 3.941$ Angstrom $\sigma_B = 3.711$ Angstrom

$\varepsilon_A/k = 195.2$ K $\varepsilon_B/k = 78.6$ K

$\sigma_{AB} = 0.5\,(\sigma_A + \sigma_B) = 3.826$ Angstrom

$\varepsilon_{AB}/k = (\varepsilon_A/k.\ \varepsilon_B/k)^{0.5} = 124$ K

$T = 293$ K

$kT/\varepsilon_{AB} = 2.36$

$\Omega_D = f\,(kT/\varepsilon_{AB}) = 1.018$

Interpolação linear!

kT/ε_{AB}	Ω
2.3	1.026
2.4	1.012

$$D_{AB} = 0.001858 \frac{\sqrt{T^3\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)}}{P\sigma_{AB}^2\Omega_D}$$

$D_{AB} = 0.150\ cm^2/s$

Coeficientes de Difusão em gases

A equação de Fuller

$$D_{AB} = \frac{10^{-3} T^{1.75} \left(\dfrac{1}{M_A} + \dfrac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P \left[\left(\sum v \right)_A^{1/3} + \left(\sum v \right)_B^{1/3} \right]^2}$$

Coeficientes de Difusão em gases

A= CO_2 B= ar

TABLE 24.3 ATOMIC DIFFUSION VOLUMES FOR USE IN ESTIMATING D_{AB} BY METHOD OF FULLER, SCHETTLER, AND GIDDINGS

Atomic and Structure Diffusion-Volume Increments, v			
C	16.5	Cl	19.5
H	1.98	S	17.0
O	5.48	Aromatic ring	−20.2
N	5.69	Heterocyclic ring	−20.2

Diffusion Volumes for Simple Molecules, v					
H_2	7.07	Ar	16.1	H_2O	12.7
D_2	6.70	Kr	22.8	$CClF_2$	114.8
He	2.88	CO	18.9	SF_6	69.7
N_2	17.9	$\boxed{CO_2}$	$\boxed{26.9}$	Cl_2	37.7
O_2	16.6	N_2O	35.9	Br_2	67.2
$\boxed{\text{Air}}$	$\boxed{20.1}$	NH_3	14.9	SO_2	41.1

$$D_{AB} = \frac{10^{-3} T^{1.75} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P \left[\left(\sum v \right)_A^{1/3} + \left(\sum v \right)_B^{1/3} \right]^2}$$

D_{AB}= 0.152 cm^2/s

Difusão em misturas de gases

$$D_{1-\text{mistura}} = \frac{1}{y_2^{'} / D_{1-2} + y_3^{'} / D_{1-3} + \ldots + y_n^{'} / D_{1-n}}$$

$$y_2^{'} = \frac{y_2}{y_2 + y_3 + \ldots + y_n}$$

Difusão em misturas de gases

Determine o coeficiente de difusão do CO numa mistura gasosa cuja composição é:

y_{O2} = 0.20
y_{N2} = 0.70
y_{CO} = 0.10

A mistura está à temperatura de 298 K e à pressão de 2 atm.

Os coeficientes de difusão do CO em oxigénio e azoto são:

$\mathcal{D}_{CO-O2} = 0.185 \times 10^{-4}\ m^2/s$ 273 K, 1 atm
$\mathcal{D}_{CO-N2} = 0.192 \times 10^{-4}\ m^2/s$ 288 K, 1 atm

$\mathcal{D}_{CO\text{-}mistura} = ?$

Difusão em misturas de gases

A mistura está à temperatura de 298 K e à pressão de 2 atm

$$D_{AB_{T_2,P_2}} = D_{AB_{T_1,P_1}} \left(\frac{P_1}{P_2}\right)\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3/2} \frac{\Omega_{D|T_1}}{\Omega_{D|T_2}}$$

Os coeficientes de difusão do CO em oxigénio e azoto são:

$\mathcal{D}_{CO\text{-}O2} = 0.105 \times 10^{-4}\ m^2/s$ 298 K, 2 atm

$\mathcal{D}_{CO\text{-}N2} = 0.101 \times 10^{-4}\ m^2/s$ 298 K, 2 atm

$$y_2^{'} = \frac{y_2}{y_2 + y_3 + \ldots + y_n}$$

$y_{O2} = 0.20$ $y'_{O2} = 0.20/0.9 = 0.22$

$y_{N2} = 0.70$ $y'_{N2} = 0.70/0.9 = 0.78$

$y_{CO} = 0.10$

$$D_{1-\text{mistura}} = \frac{1}{y_2^{'}/D_{1-2} + y_3^{'}/D_{1-3} + \ldots + y_n^{'}/D_{1-n}}$$

$\mathcal{D}_{CO\text{-}mistura} = 0.102 \times 10^{-4}\ m^2/s$

Coeficientes de Difusão em H2O

Solute	$D(\cdot 10^{-5}\ cm^2/sec)$
Argon	2.00
Air	2.00
Bromine	1.18
Carbon dioxide	1.92
Carbon monoxide	2.03
Chlorine	1.25
Ethane	1.20
Ethylene	1.87
Helium	6.28
Hydrogen	4.50
Methane	1.49
Nitric oxide	2.60
Nitrogen	1.88
Oxygen	2.10
Propane	0.97
Ammonia	1.64
Benzene	1.02
Hydrogen sulfide	1.41
Sulfuric acid	1.73
Nitric acid	2.60
Acetylene	0.88
Methanol	0.84
Ethanol	0.84
1-Propanol	0.87
2-Propanol	0.87
n-Butanol	0.77

Coeficientes de Difusão em Líquidos

Solute[a]	Solvent	$D(\cdot 10^{-5}\ cm^2/sec)$
Acetone	Chloroform	2.35
Benzene		2.89
n-Butyl acetate		1.71
Ethyl alcohol (15°)		2.20
Ethyl ether		2.14
Ethyl acetate		2.02
Methyl ethyl ketone		2.13
Acetic acid	Benzene	2.09
Aniline		1.96
Benzoic acid		1.38
Cyclohexane		2.09
Ethyl alcohol (15°)		2.25
n-Heptane		2.10
Methyl ethyl ketone (30°)		2.09
Oxygen (29.6°)		2.89
Toluene		1.85
Acetic acid	Acetone	3.31
Benzoic acid		2.62
Nitrobenzene (20°)		2.94
Water		4.56

Coeficientes de Difusão em Líquidos

- Difusão (moléculas ou iões)

Equação de Nernst- Einstein

- Teoria hidrodinâmica
- Teoria de Eyring

$$\boxed{D_A = u_A RT}$$

Mobilidade partícula

Lei de Stokes

$$\frac{1}{6\pi\mu R_A} \sim u_A$$

$$\boxed{D_A = \frac{k_B T}{6\pi\mu R_A}}$$

Equação de Stokes - Einstein

Soluções diluídas e moléculas esféricas!

Coeficientes de Difusão em Líquidos

Correlação de Wilke-Chang

Soluções diluídas

$$\boxed{\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = \frac{7.4\times 10^{-8}\left(\Phi_B M_B\right)^{1/2}}{V_A^{0.6}}}$$

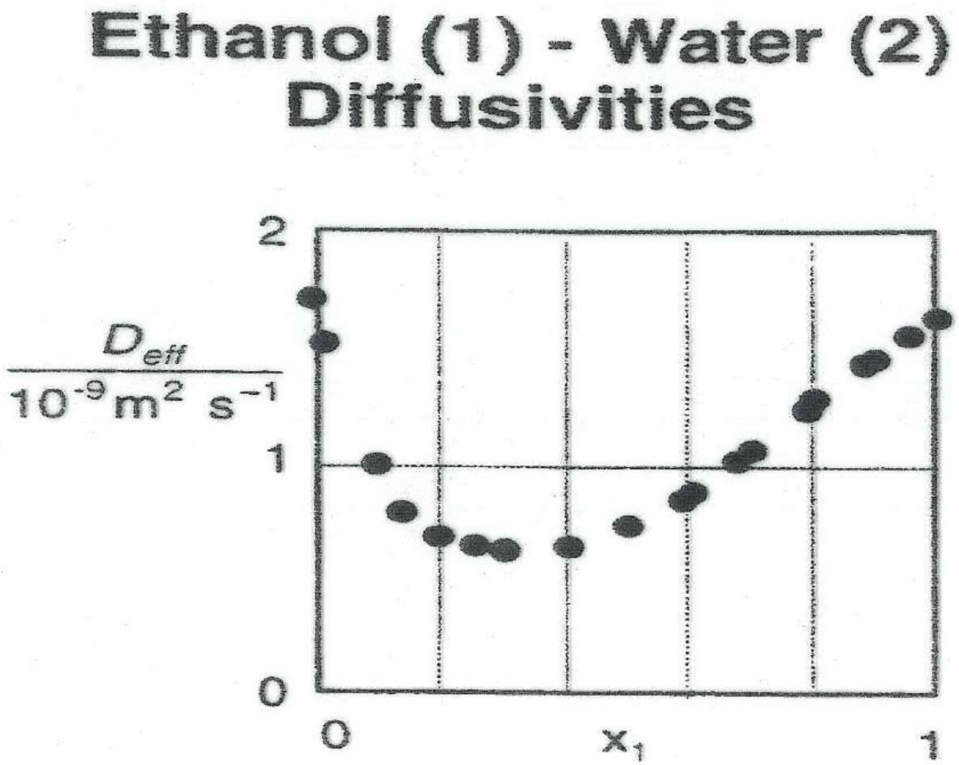
Depende:

✓T

✓Concentração

Φ_B	
= 2.26	Água
= 1.9	Metanol
= 1.5	Etanol
= 1	Benzeno, éter,…

Coeficientes de Difusão em Líquidos



T 40 °C

Tyn and Calus
J.Chem.Eng.Data
20, 310, 1975

Para diluição infinita equação de Hayduk-Laudie:

$$D_{AB} = 13.26 \times 10^{-5} \mu_B^{-1.14} V_A^{-0.589}$$

Equação de Scheibel elimina Φ_B,

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

Coeficientes de Difusão em Líquidos

Table 24.4 Molecular Volumes at Normal Boiling Point for Some Commonly Encountered Compounds

Compound	Molecular volume, cm^3/g mole	Compound	Molecular volume, in cm^3/g mole
Hydrogen, H_2	14.3	Nitric oxide, NO	23.6
Oxygen, O_2	25.6	Nitrous oxide, N_2O	36.4
Nitrogen, N_2	31.2	Ammonia, NH_3	25.8
Air	29.9	Water, H_2O	18.9
Carbon monoxide, CO	30.7	Hydrogen sulfide, H_2S	32.9
Carbon dioxide, CO_2	34.0	Bromine, Br_2	53.2
Carbonyl sulfide, COS	51.5	Chlorine, Cl_2	48.4
Sulfur dioxide, SO_2	44.8	Iodine, I_2	71.5

Coeficientes de Difusão em Líquidos

Determine o valor do coeficiente de difusão do oxigénio em água à temperatura de 25ºC utilizando as correlações de Wilke-Chang e Scheibel e compare com o valor experimental $\mathcal{D}_{\text{oxigénio-água}}$ = 2.1 x 10^{-9} m^2/s.

.

$$\boxed{\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = \frac{7.4\times10^{-8}\left(\Phi_B M_B\right)^{1/2}}{V_A^{0.6}}}$$

μ_B= 1cP

V_A=25.6 cm^3/mol

D=2x10^{-5} cm^2/s

$$\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = \frac{K}{V_A^{1/3}}$$

$$K = (8.2\times10^{-8})\left[1+\left(\frac{3V_B}{V_A}\right)^{2/3}\right]$$

V_B=18.9 cm^3/mol

D=2.2 x10^{-5} cm^2/s