Coeficientes de transferencia de masa y teoría de doble película

IIQ2023 - Operaciones Unitarias II

José Rebolledo Oyarce

29 de Abril de 2021

Contenidos

- Objetivos de la Clase
- Concepto de Fuerza Motriz
  - Ley de Fick
  - Coeficiente de Transferencia de Materia
- Transferencia en la Interfaz
  - Teoría de la Doble Película

Contenidos

- Comprender el concepto de coeficiente de transferencia de masa individual.

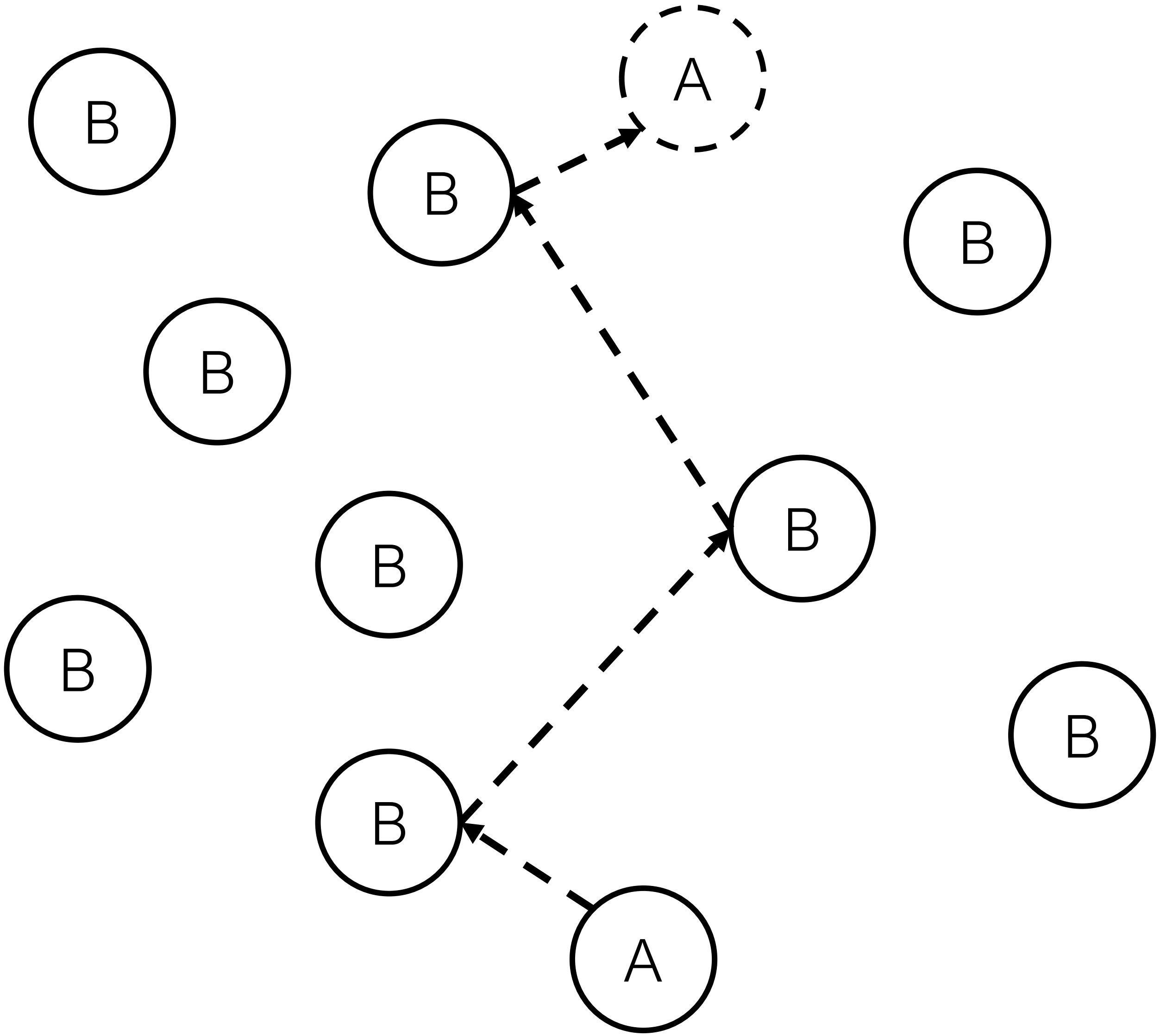
- Comprender en qué consiste la teoría de la doble película o doble resistencia, y el concepto de coeficiente global.

Corresponde al transporte de masa a nivel molecular (flujo) debido a una fuerza motriz que produce el desplazamiento, i.e. se necesita una fuerza motriz para vencer una resistencia, y así ocurra un flujo.

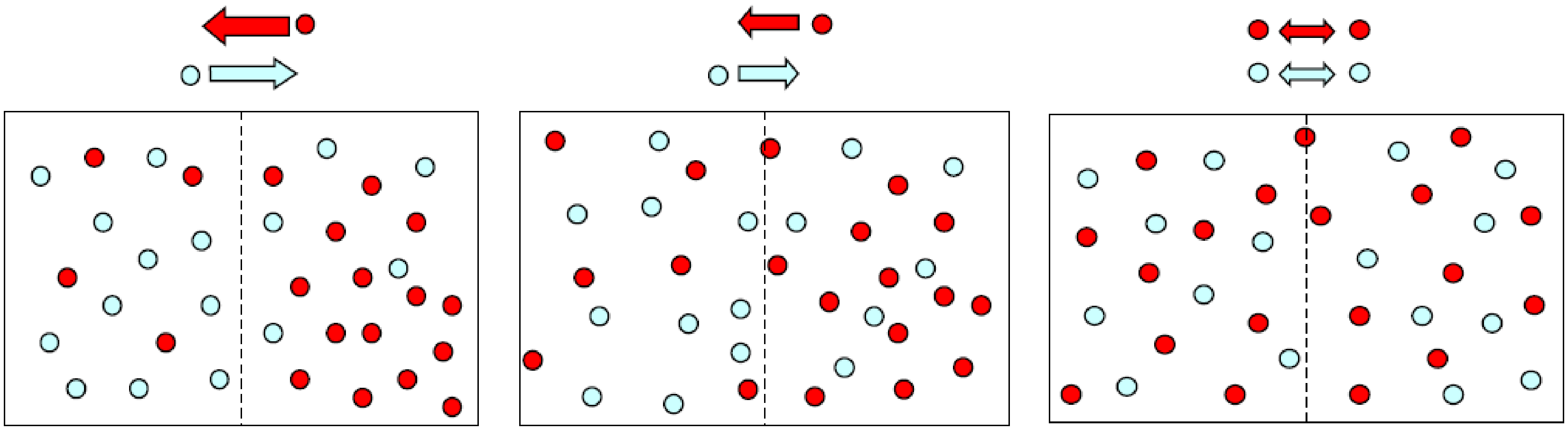
$$Flujo = \frac{Fuerza\ Motriz}{Resistencia}$$

Esta fuerza motriz esta proporcionada generalmente por un gradiente de potencial químico, aunque también puede tener otros orígenes como un gradiente de temperatura o un gradiente de potencial eléctrico.

Resistencia a la transferencia de materia



Resistencia a la transferencia de materia



La distribución uniforme de moléculas, en un cierto volumen, se debe al movimiento aleatorio de las moléculas (tendencia a ocupar el espacio disponible en forma equitativa e igualación del potencial químico), es posible comprobar empíricamente que existe un flujo neto de partículas desde la región de alta concentración a la de baja concentración.

Este fenómeno conduce finalmente a una concentración uniforme en una solución.

Analogías de la Ley de Fick con otros fenómenos

$$\frac{m^2}{s}$$

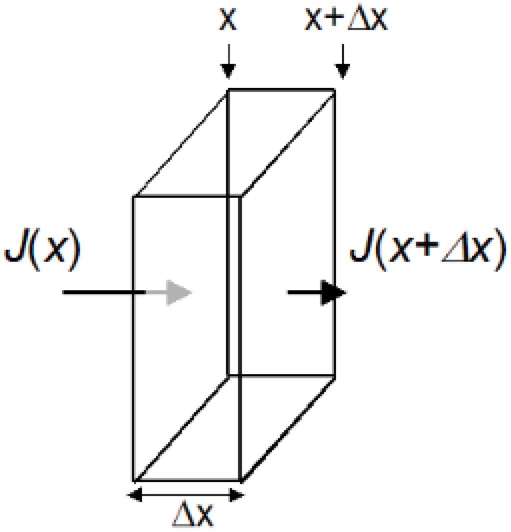
$$J_A = -D_{AB}\frac{dc_A}{dz} \rightarrow$$ Transferencia de Masa

$$\frac{q}{A} = -\alpha\frac{d}{dz}(\rho c_p T) \leftarrow \quad \frac{q}{A} = -k\frac{dT}{dz} \rightarrow$$ Transferencia de Calor

$$\tau = -\frac{\mu}{\rho}\frac{d}{dz}(\rho u_x) \leftarrow \quad \tau = -\mu\frac{du_x}{dz} \rightarrow$$ Transferencia de Momentum

Las expresiones que dan origen a los flujos de calor, masa y momento son algebraicamente similares y tienen la forma de un coeficiente de "difusividad" multiplicado por un gradiente de concentración.

Consideremos de la siguiente situación:

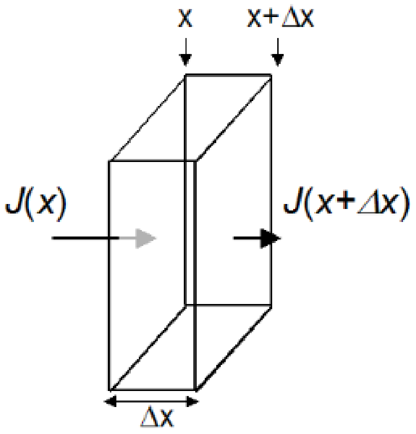


Si hacemos el balance de completo del sistema:

$$Acumulación = Entrada - Salida + Generación\ neta$$

$$(A\Delta x)\frac{c(t+\Delta t)-c(t)}{\Delta t} = [J(x) - J(x+\Delta x)]A$$

Segunda Ley de Fick



Si hacemos el balance de completo del sistema:

$$Acumulación = Entrada - Salida + Generación\ neta$$

$$\frac{c(t+\Delta t) - c(t)}{\Delta t} = \frac{[J(x) - J(x+\Delta x)]}{\Delta x}$$

Si hacemos tender $\Delta t \rightarrow 0$ y $\Delta x \rightarrow 0$ y el área no es variable:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}$$

Pero:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(-D\frac{dc}{dx}\right) \rightarrow \frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Existe una expresión general de la segunda Ley de Fick que es válida para el caso de una placa infinita, un cilindro infinito y una esfera:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{1}{r^n}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^n D \frac{\partial c_A}{\partial r}\right)$$

Donde n = 0 para placas infinitas, n = 1 para cilindros y n = 2 para esferas

Coeficientes de difusión

La difusividad varía marcadamente dependiendo del estado del sistema (mayor o menor movilidad), "depende de la naturaleza de las sustancias", tal como lo definió Fick (1855) y tiene los siguientes órdenes de magnitud:

• Gases:	10^{-4} - 10^{-5}	m^2/s
• Líquidos:	10^{-9}	m^2/s
• Sólidos:	10^{-12} – 10^{-34}	m^2/s

La difusión ocurre conjuntamente junto con otros fenómenos (transferencia de calor, reacciones químicas). Cuando la difusión representa el paso más lento en una serie de etapas, ésta será la limitante del proceso.

Como hemos visto, la difusión es el proceso a través del cual las moléculas se desplazan de un lugar de alta concentración a uno de baja concentración.

Este proceso se puede analizar desde 2 perspectivas distintas:

1. Como lo hemos revisado hasta ahora, i.e. utilizando la 1^{era} Ley de Fick, que corresponde a un enfoque fundamental, que considera un coeficiente de difusividad, D, que “depende de la naturaleza de las sustancias”, de un gradiente de concentración y de una distancia a lo largo de la cual difunden las moléculas.

$$J_A = -D_{AB}\frac{dc_A}{dz}$$

Introducción al Coeficientes de transferencia de masa

2. El proceso de difusión se puede explicar en términos más simples, utilizando el concepto de "coeficientes de transferencia de masa", que corresponde a una simplificación hecha en ingeniería, que muchas veces sirve para describir el fenómeno de una forma más sencilla.

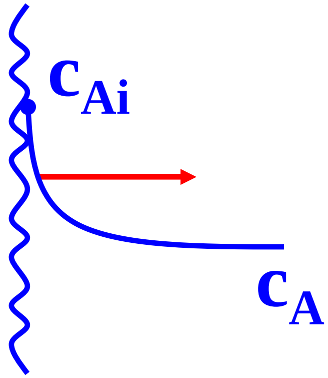
   Este enfoque es particularmente útil cuando no se conoce muy bien la distribución de concentraciones cerca de una interfase, ni tampoco la distancia a lo largo de la cual ocurre la difusión

   → asume que los cambios de concentración están en la interfase.

Coeficientes de transferencia de masa

El coeficiente de transferencia de masa se define como:

$$\begin{Bmatrix} Flujo\ de\ masa \\ transferida \end{Bmatrix} = k \begin{Bmatrix} Area \\ Interfacial \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} Diferencia\ de \\ concentración \end{Bmatrix}$$



$$N_A = k\,(c_{Ai} - c_A)$$

N_A es un flux (ej. moles/(cm^2 · s)) (i.e. flujo/área interfacial)

La cte. de proporcionalidad *k* se llama coeficiente de transferencia de masa y el inverso 1/k representa la resistencia a la Transferencia de Masa (T de M)

Las unidades de los coeficientes de transferencia de materia (CTM)

El CTM es una constante de proporcionalidad empírica entre un flujo (moles/($cm^2 \cdot s$)) y una diferencia de [c]. Ésta última puede ser expresada de distintas formas, que definirán las unidades del coeficiente.

Ecuación (sea N en moles/(cm^2.s))	Unidades de concentración	Unidades de k
$N = k\ \Delta c$	moles/cm^3	cm/s
$N = k\ \Delta p$	atm	mol/(cm^2.s.atm)
$N = k\ \Delta x$	adimensional	mol/cm^2.s

¿Qué enfoque debemos usar?

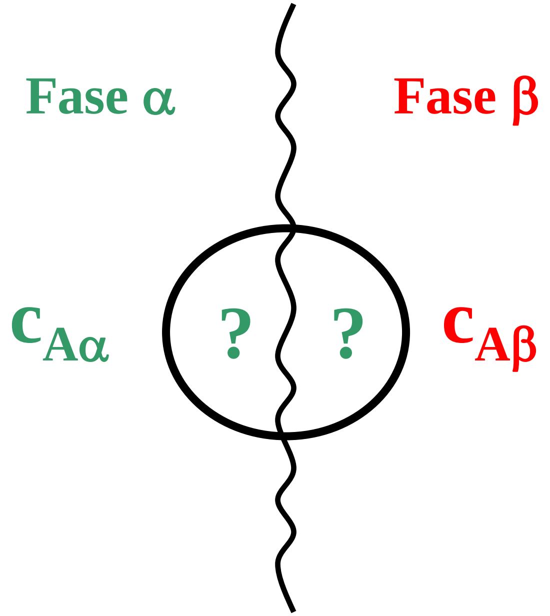
El enfoque a utilizar dependerá de la información que se disponga en el momento de analizar el problema.

En general, es recomendable usar ambos enfoques y ver cuál se adecua de mejor forma a las necesidades del problema en particular.

En general, el enfoque de coeficientes de transferencia de masa se utiliza para caracterizar la transferencia de masa desde una interfase al núcleo de un fluido.

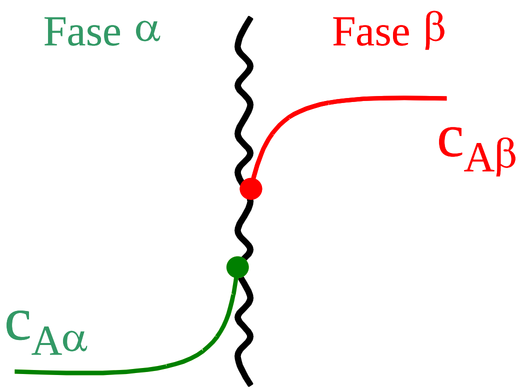
La mayoría de los problemas de transferencia de masa involucra casos de T. de M. a través de una interfase (i.e. existen 2 fases, ej. gas-líquido, líquido-líquido, gas-gas)

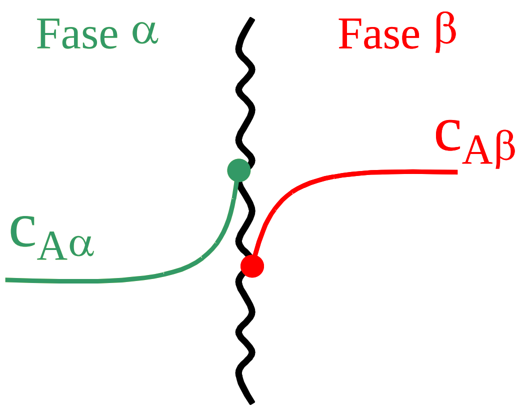
El problema:
Normalmente se conocen, i.e. se pueden medir, las concentraciones en el interior (seno) de cada una de las 2 fases ($c_{A\alpha}$ y $c_{A\beta}$), pues los interiores de las fases son homogéneos y existe una concentración única.
La complicación se encuentra en las zonas próximas a la interfase donde ocurren los cambios de [c].



Pregunta: ¿Cuáles podrían ocurrir?

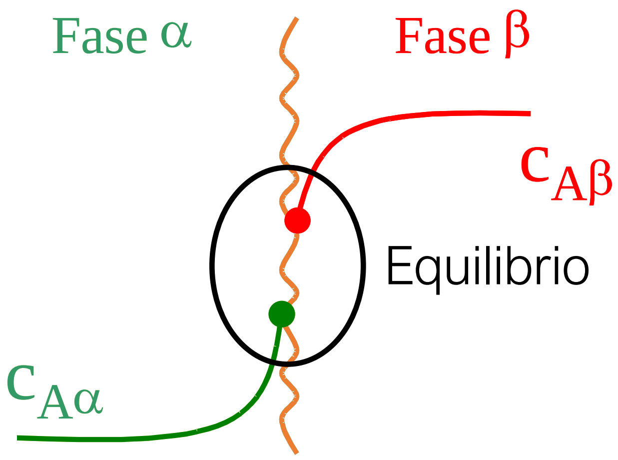
$$N_A = k\,(c_{Ai} - c_A)$$





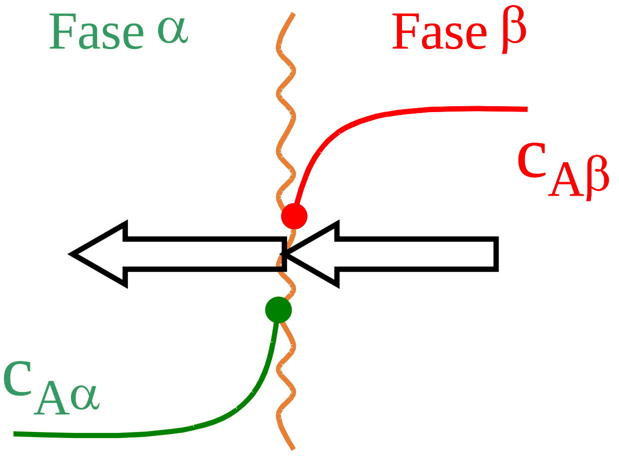
Teoría de la doble película (Whitman, 1923)

Esta teoría asume que siempre que se contacten 2 fases inmiscibles, se formará una interfase entre ambas, que *habrá continuidad de flujo molecular entre ambas fases y que en la interfase habrá equilibrio instantáneo (contacto íntimo)*



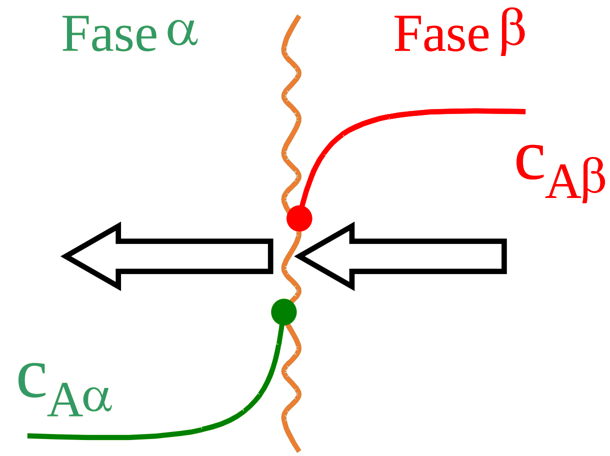
Teoría de la doble película (Whitman, 1923)

Esta teoría asume que siempre que se contacten 2 fases inmiscibles, se formará una interfase entre ambas, que *habrá continuidad de flujo molecular entre ambas fases y que en la interfase habrá equilibrio instantáneo (contacto íntimo)*



Transferencia de masa líquido-líquido

El flujo molar de A en cada fase líquida se puede calcular como:



$$N_{A1} = k_{L1}\,(C_{A1} - C_{A1i})$$

$$N_{A2} = k_{L2}\,(C_{A2i} - C_{A2})$$

En que los k_{Li} son los Coeficientes de Transferencia de Masa en cada fase.

Estas ecuaciones son complicadas porque dependen de la [c] en la interfase que es muy difícil de medir.

¿Qué podemos hacer para resolver el problema?

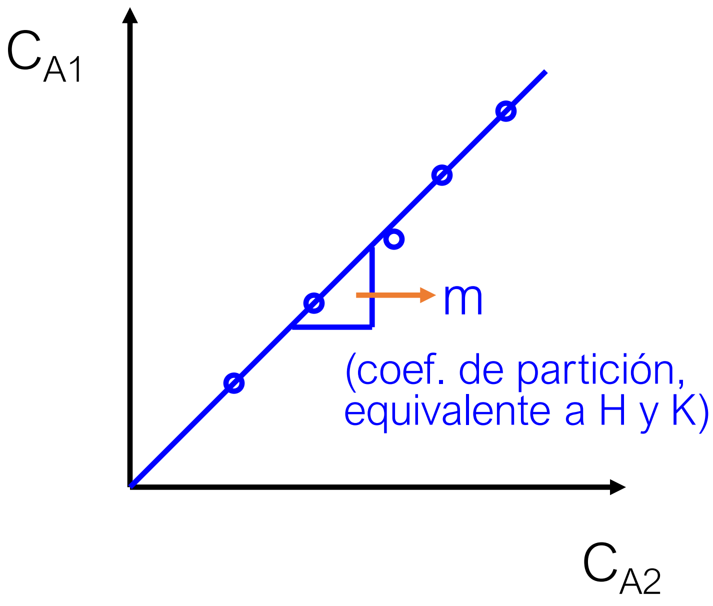
Continuidad de flujo:

$$N_{A1} = N_{A2} = N_A$$

$$N_A/k_{L1} = C_{A1} - C_{A1i} \qquad (1)$$

$$N_A/k_{L2} = C_{A2i} - C_{A2} \qquad (2)$$

En la interfase hay equilibrio:



$$m = C_{A1i}/C_{A2i} \qquad (3)$$

Sustituyendo la ecuación (3) en (1) y (2) se obtiene:

$$N_A/k_{L1} = C_{A1} - mC_{A2i} \qquad (4)$$

$$N_A/k_{L2} = C_{A1i}/m - C_{A2} \qquad (5)$$

Multiplicando y dividiendo por m las ec. (2) y (1), respectivamente:

$$mN_A/k_{L2} = mC_{A2i} - mC_{A2} \qquad (6)$$

$$N_A/mk_{L1} = C_{A1}/m - C_{A1i}/m \qquad (7)$$

Multiplicando y dividiendo por m las ec. (2) y (1), respectivamente:

$$mN_A/k_{L2} = mC_{A2i} - mC_{A2} \qquad (6)$$

$$N_A/mk_{L1} = C_{A1}/m - C_{A1i}/m \qquad (7)$$

Sumando (4) y (6) & (5) y (7) se obtiene:

$$N_A\left(\frac{1}{k_{L1}} + \frac{m}{k_{L2}}\right) = C_{A1} - mC_{A2} \qquad (8)$$

$$N_A\left(\frac{1}{mk_{L1}} + \frac{1}{k_{L2}}\right) = \frac{C_{A1}}{m} - C_{A2} \qquad (9)$$

Como se puede ver las ecuaciones combinan las resistencias a la T. de M. en las 2 fases y relacionan la transferencia de masa N_A con las [c] en el núcleo de ambos fluidos.

¿Qué pasa con las concentraciones?

Haciendo uso de la relación de equilibrio se puede observar que mC_{A2} y C_{A1}/m corresponden justamente a las [c] que estarían en equilibrio con C_{A2} y C_{A1}, respectivamente:

$$mC_{A2} = C_{A1}^{*} \qquad \text{y} \qquad C_{A1}/m = C_{A2}^{*}$$

Por lo que:

$$N_A\left(\frac{1}{k_{L1}} + \frac{m}{k_{L2}}\right) = C_{A1} - C_{A1}^{*} \tag{10}$$

$$N_A\left(\frac{1}{mk_{L1}} + \frac{1}{k_{L2}}\right) = C_{A2}^{*} - C_{A2} \tag{11}$$

Finalmente, podemos definir un Coeficiente Global de T. De M.

$$N_A\left(\frac{1}{k_{L1}}+\frac{m}{k_{L2}}\right)=C_{A1}-C_{A1}^{*} \qquad (10)$$

$$N_A\left(\frac{1}{mk_{L1}}+\frac{1}{k_{L2}}\right)=C_{A2}^{*}-C_{A2} \qquad (11)$$

$$\Rightarrow$$

$$N_A\left(\frac{1}{K_{L1}}\right)=C_{A1}-C_{A1}^{*} \qquad (12)$$

$$N_A\left(\frac{1}{K_{L2}}\right)=C_{A2}^{*}-C_{A2} \qquad (13)$$

En que K_{L1} es el coef. global de T. De M. basado en las concentraciones de la fase 1 y K_{L2} es el coef. global de T. De M. basado en las concentraciones de la fase 2.

Por lo que se obtiene en forma equivalente:

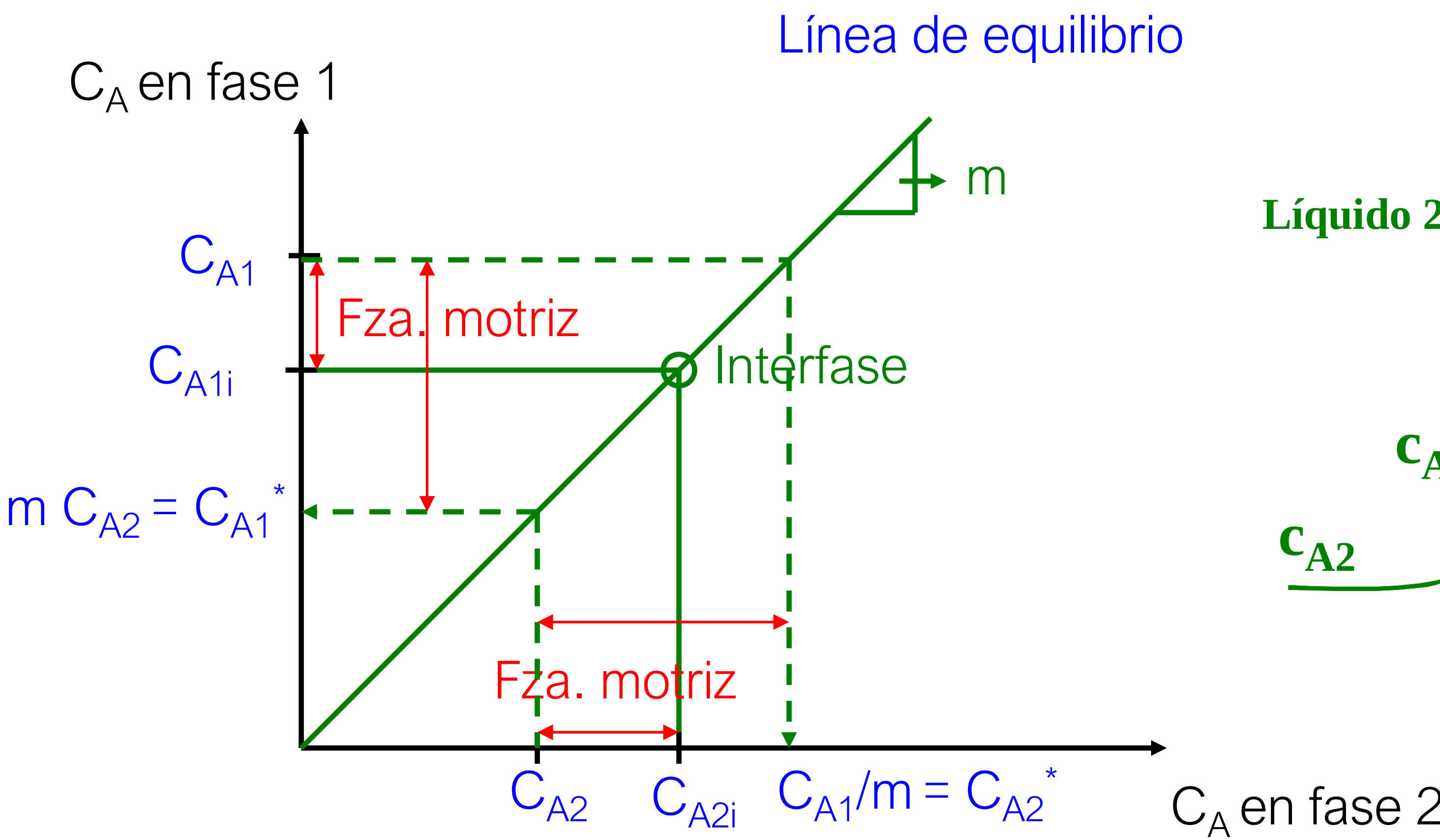
$$N_A=K_{L1}(C_{A1}-C_{A1}^{*}) \qquad (14)$$

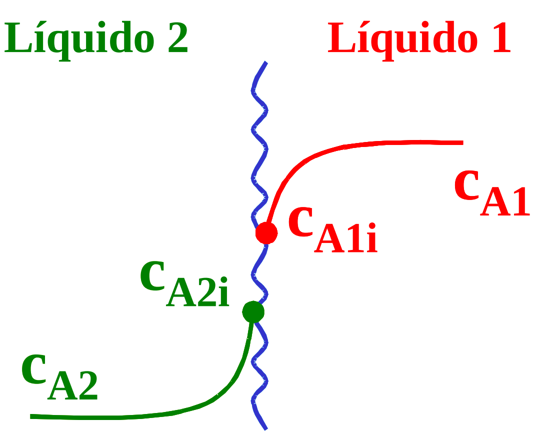
$$N_A=K_{L2}(C_{A2}^{*}-C_{A2}) \qquad (15)$$

Hemos considerado continuidad de flujo molar y equilibrio en la interfase y obtuvimos las siguientes expresiones:

$$N_A\left(\frac{1}{k_{L1}}+\frac{m}{k_{L2}}\right)=C_{A1}-mC_{A2}$$

$$N_A\left(\frac{1}{mk_{L1}}+\frac{1}{k_{L2}}\right)=\frac{C_{A1}}{m}-C_{A2}$$





Conceptos Revisados en la Clase

- Comprender el concepto de coeficiente de transferencia de masa individual.

- Comprender en qué consiste la teoría de la doble película o doble resistencia, y el concepto de coeficiente global.

Coeficientes de transferencia de masa y teoría de doble película

IIQ2023 - Operaciones Unitarias II

José Rebolledo Oyarce

29 de Abril de 2021