

# Determinación de los coeficientes de difusión multicomponente en capilares no saturados

**R. Gamero<sup>1\*</sup> y J. Martínez<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Ingeniería (UNI)  
PO Box 5595, Managua, Nicaragua  
e-mail: rafaelg@ket.kth.se

<sup>2</sup>Dept. of Chemical Engineering and Technology, Royal Institute of Technology (KTH)  
S-100 44 Stockholm, Sweden  
e-mail: jmc@ket.kth.se

## RESUMEN

Este trabajo consiste en un estudio de transferencia simultánea de calor y masa con la finalidad de determinar la matriz de coeficientes de difusión multicomponente en fase líquida. La literatura reporta una fórmula semi-empírica desarrollada por Bandrowski y Kubaczka para calcular la matriz de coeficientes de difusión multicomponente, método que separa las contribuciones cinética y termodinámica a la transferencia de masa e incluye un exponente empírico para realizar cálculos más precisos. El presente trabajo propone la estimación del exponente empírico en un amplio rango de temperaturas estudiando la redistribución de composición en un capilar no isotérmico y no saturado, tomando en consideración las no idealidades descritas por la matriz de coeficientes de factores termodinámicos. Para tal fin, se ha utilizado el sistema ternario agua-etanol-acetona a dos diferentes rangos de temperaturas y dos diferentes grados de saturación. Los resultados muestran que el método es efectivo ya que se obtuvieron valores consistentes del exponente empírico que modifica la matriz de factores termodinámicos. Además, se evidencia que el exponente es dependiente de la temperatura.

Palabras claves: modelo matemático, mezclas ternarias, gradientes, estado estacionario

## ABSTRACT

A study of simultaneous heat and mass transfer in partially saturated capillaries has been performed in order to determine the matrix of multicomponent diffusion coefficients in liquid phase. The literature provides a semi-empirical formula developed by Bandrowski and Kubaczka to calculate the matrix of multicomponent diffusion coefficients. The method separates the kinetic and thermodynamic contributions to mass transfer, and it contains an empirical exponent to improve the calculations. The present work attempts an estimation of the empirical exponent in a broad range of temperatures and liquid compositions by studying the redistribution of compositions in an unsaturated non-isothermal capillary, taking into consideration the non-ideality described by the matrix of thermodynamic factors. For such a purpose, the ternary system water-ethanol-acetone was tested at different temperature gradients and saturation degree. The results reveal that the method is effective since consistent values of the empirical exponent that modifies the matrix of thermodynamic factors were obtained. In addition, the exponent seems to be dependent on temperature.

Keywords: mathematical model, ternary mixtures, gradients, steady state

---

\*Autor para la correspondencia

## INTRODUCCIÓN

La transferencia de masa multicomponente juega un importante papel en la mayoría de las operaciones unitarias de la industria, tales como destilación fraccionada, absorción, extracción o secado de alta intensidad de sólidos que contienen mezclas de solventes. La transferencia de masa en sistemas multicomponentes implica el conocimiento de la matriz **D** definida por la ley generalizada de Fick.

Las mediciones experimentales de los elementos de la matriz **D** demandan un considerable trabajo. Por ejemplo, extendiendo el sistema de celda de diafragma binaria descrita por Cussler (1976) a un sistema multicomponente, se tiene como resultado un número de experimentos demasiado grande. Kosanovich y Cullinan (1971) confirman esta afirmación. Además, si se considera que los coeficientes son altamente dependientes de la composición y la temperatura, la adquisición de la información experimental requerida en procesos con variaciones de esas propiedades resulta ser muy costosa. Los métodos de predicción dirigidos a superar este inconveniente usando la formulación generalizada de Maxwell-Stefan es una aproximación alternativa al problema de difusión multicomponente, el cual se reduce a encontrar métodos de cálculo de los coeficientes de difusión de Maxwell-Stefan usando un modelo cinético y la matriz de factores termodinámicos a partir de datos termodinámicos. Cullinan y Kosanovich (1975) han desarrollado un método de predicción para determinar los coeficientes de difusión de Maxwell-Stefan basado en la teoría de volumen final. Bandrowski y Kubaczka (1982) han propuesto un método con mejores resultados. Haciendo una extensión del resultado binario al caso multicomponente, los autores encontraron que la matriz de factores termodinámicos debería ser corregida usando un exponente empírico con la finalidad de ajustar datos experimentales existentes. Recientemente se han realizado varios trabajos de transferencia de masa multicomponente dedicados a la matriz de coeficientes de difusión líquida. Shapiro (2003) y Medvedev y Shapiro (2003) tratan la difusión en términos de características termodinámicas,

tales como densidad molar y energía interna. Unsula y Sunol (2004) abordan la difusión multicomponente en la interfase a altas presiones sin tomar en cuenta modificaciones en la matriz de factores termodinámicos.

El presente trabajo se enfoca en la determinación del exponente empírico de Bandrowski y Kubaczka a partir de la redistribución de la composición líquida producida en un capilar expuesto a un gradiente de temperatura en estado estacionario. Este método de medición brindará una importante contribución dirigida a dilucidar los parámetros de transporte involucrados en el secado de sólidos que contienen mezclas multicomponentes

## TEORÍA

### *Difusión multicomponente*

La ley generalizada de Fick de difusión multicomponente es una de las teorías más usadas tomando en consideración las interacciones moleculares entre los componentes de una mezcla. Esta ley está basada en la suposición de linealidad entre los flujos de difusión y los gradientes de fracción molar:

$$\mathbf{J} = -c_l \mathbf{D}_l \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial z} \quad (1)$$

Donde **J** es el vector de flujos de difusión, *c* es la concentración, el subíndice *l* denota fase líquida, **x** es el vector de fracción molar, y *z* es la coordenada longitudinal unidireccional. **D** es la matriz de coeficientes de difusión multicomponente expresada en notación matricial compacta como (Taylor y Krishna, 1993):

$$\mathbf{D}_l = \mathbf{B}^{-1} \mathbf{\Gamma} \quad (2)$$

Con los elementos de **B** y **Γ** definidos por:

$$B_{ii} = \frac{W_i}{D_{in}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{W_k}{D_{ik}} \quad i = 1, 2 \dots n-1 \quad (3)$$

$$B_{ij} = -w_i \left( \frac{1}{D_{ij}} - \frac{1}{D_{in}} \right) \quad i \neq j = 1, 2 \dots n-1 \quad (4)$$

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + \frac{w_i}{w_j} \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln \gamma_j} \quad i, j = 1, 2 \dots n-1 \quad (5)$$

Donde  $w = x$  (fracción molar líquida),  $D_{ij}$  son los coeficientes de difusión multicomponentes de Maxwell-Stefan,  $\Gamma$  es la matriz de factores termodinámicos,  $\gamma_i$  y  $\gamma_j$  son los coeficientes de actividad,  $n$  es el número de componentes en la mezcla, y  $\delta_{ij}$  es la Kronecker delta (1 si  $i = j$ , 0 si  $i \neq j$ ). Para gases, la matriz de coeficientes de difusión se reduce a:

$$D_g = B^{-1} \quad (6)$$

Con  $w = y$  (fracción molar gaseosa) en las ecuaciones (3) y (4). Los valores de  $D_{ij}$  se han calculado extendiendo expresiones dadas para sistemas binarios. Por ejemplo, el modelo de Hayduk-Minhas, reportado por Poling *et al.* (2000), ha sido comúnmente usado para mezclas diluidas. El modelo de Vignes ha sido usado consistentemente en forma generalizada para sistemas multicomponentes, primero por Cullinan (1967) y mucho después por Kooijman y Taylor (1991). Para el caso de gases, un modelo muy adecuado es el de Fuller, también reportado por Poling *et al.* (2000).

Bandrowski y Kubaczka (1982) concluyeron que para obtener resultados más confiables al predecir difusividades en sistemas multicomponentes, la matriz de factores termodinámicos debería ser modificada exponencialmente. Así, la ecuación (2) se vuelve:

$$D_l = B^{-1} \Gamma^\zeta \quad (7)$$

#### Transferencia de masa en un capilar sellado expuesto a un gradiente de temperatura

Martínez (1992) encontró que la literatura reporta redistribución de la composición líquida causada por gradientes de temperatura. Considerando un sólido poroso no saturado

como un simple capilar recto y sellado en sus extremos como el mostrado en la Fig. 1, los mecanismos de transferencia de calor y masa pueden ser analizados mediante un arreglo de las fases muy simplificado.

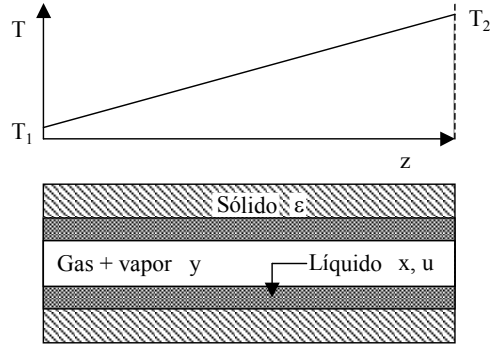


Fig. 1 Capilar no saturado expuesto a un gradiente de temperatura.

Si los extremos del capilar se sellan, de forma tal que no hay transferencia de masa entrante y saliente y paralelo a las fases se impone un gradiente de temperatura conocido en estado estacionario, el flujo neto en cada posición a lo largo del capilar es igual a cero. Escrito como función de la saturación de los poros,  $s = u/\epsilon$ , lo descrito conduce a la siguiente expresión:

$$A \frac{dx}{dz} = b \frac{dT}{dz} \quad (8)$$

Donde  $x$  es el vector de composición líquida,  $T$  es la temperatura absoluta y  $z$  es la posición longitudinal en el capilar. La matriz  $A$  y el vector  $b$  para un sistema que contiene un inerte en cada fase son:

$$A = \{1 - s\} c_g Y D_g \frac{\partial y}{\partial x} - s c_l X D_l \quad (9)$$

$$b = \{1 - s\} c_g Y D_g \frac{\partial y}{\partial T} \quad (10)$$

donde  $D_g$  y  $D_l$  están dadas por las ecuaciones (6) y (7) respectivamente;  $\partial y / \partial x$  es la matriz de la derivada del vector  $y$  (fracción molar gaseosa) respecto al vector  $x$  (fracción molar líquida);  $\partial y / \partial T$  es el vector de la derivada del vector  $y$

respecto a la temperatura.  $\mathbf{X}$  y  $\mathbf{Y}$  se definen como la matriz  $\mathbf{W}$  con elementos:

$$W_{ik} = \frac{w_i}{w_n} + \delta_{ik} \quad i, k = 1, 2, \dots, n-1 \quad (11)$$

Si todos los componentes de la fase líquida son volátiles, la matriz  $\mathbf{A}$  y el vector  $\mathbf{b}$  son:

$$\mathbf{A} = \{1-s\}c_g \left\{ \left( \mathbf{YD}_g \frac{\partial \mathbf{y}'}{\partial \mathbf{x}} \right)_{n-1} - \frac{1}{y_{n+1}} \mathbf{x}_{n-1} \mathbf{1}^T \mathbf{D}_g \frac{\partial \mathbf{y}'}{\partial \mathbf{x}} \right\} + sc_l \mathbf{D}_l \quad (12)$$

$$\mathbf{b} = \{1-s\}c_g \left\{ - \left( \mathbf{YD}_g \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial T} \right)_{n-1} + \frac{1}{y_{n+1}} \mathbf{x}_{n-1} \mathbf{1}^T \mathbf{D}_g \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial T} \right\} \quad (13)$$

El apóstrofo en la matriz  $\partial \mathbf{y} / \partial \mathbf{x}$  en la ecuación (12) denota una reducción de la dimensión de la matriz a  $n-1$  columnas.

La ecuación (8) revela que si se aplica un gradiente de temperatura entre los extremos del capilar sellado, se tendrá como resultado una redistribución de la composición líquida proporcional al gradiente de temperatura.

Si el gradiente de temperatura es una función conocida de  $z$ :

$$\frac{dT}{dz} = g(z) \quad (14)$$

El conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias (8) y (14) pueden ser integradas en cualquier intervalo para determinar la redistribución de composición líquida en estado estacionario.

## METODOLOGÍA

### Aparato experimental

El sistema para medir los perfiles de temperatura y concentración se muestra en la Fig. 2.

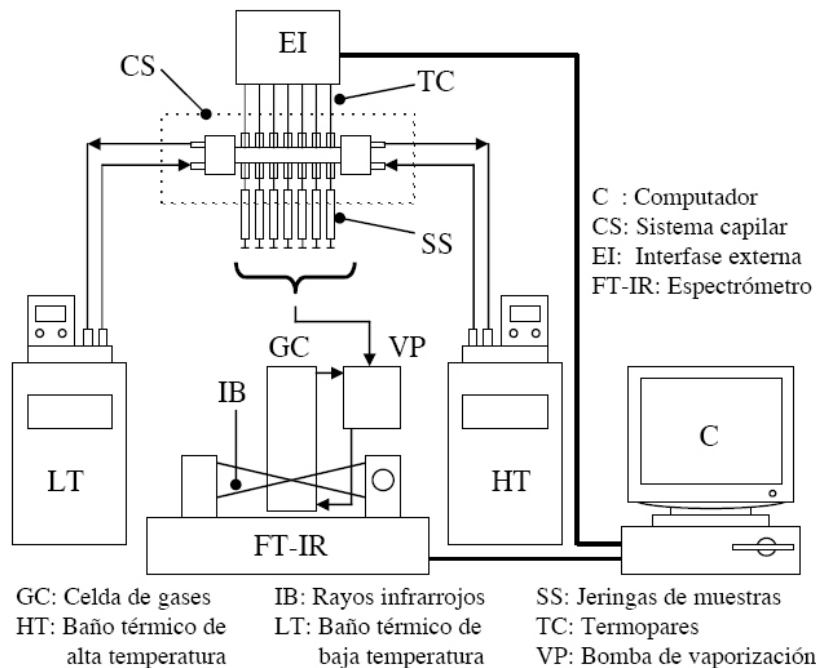


Fig. 2 Aparato experimental: tubo capilar y periféricos.

Un tubo horizontal y aislado de 1.3 cm de diámetro y 1.5 cm de longitud contiene la mezcla ternaria a examinarse. El tubo está provisto de una cámara en uno de sus extremos, una de calentamiento y otra de enfriamiento, con la finalidad de provocar un gradiente longitudinal de temperatura. Las cámaras se alimentan con corrientes de agua caliente y fría respectivamente, provenientes de baños térmicos. A lo largo del tubo se encuentran colocadas un conjunto de termopares a una distancia de 15 mm entre cada uno de ellos para controlar y registrar las temperaturas hasta alcanzar el estado estacionario. Además, a lo largo del tubo se localizan puntos de toma de muestra líquida en las mismas posiciones longitudinales de los termopares. Las muestras tomadas de esos puntos se analizan para obtener las concentraciones locales, las cuales definen el perfil de distribución una vez que se ha alcanzado el estado estacionario.

#### Experimento

La mezcla ternaria estudiada se depositó dentro del tubo capilar hasta alcanzar un determinado grado de saturación. Con la finalidad de imponer un rango de temperatura, tanto la cámara de calentamiento como la de enfriamiento se mantuvieron a temperatura constante haciendo circular flujos de agua desde los baños térmicos caliente frío respectivamente.

La variación de temperatura fue monitoreada desde una computadora hasta alcanzar el estado estacionario, luego, los valores de temperatura alcanzados fueron registrados. Las muestras líquidas se tomaron de cada uno de los puntos de toma de muestra al mismo tiempo usando jeringas capilares. La Tabla 1 muestra las condiciones de trabajo empleadas en los experimentos.

#### Evaluación

El análisis de las muestras se llevó a cabo en un espectrofotómetro FT-IR, el cual se calibró con espectros conocidos de los componentes puros que forman parte de la mezcla ternaria estudiada. Los espectros de la mezcla se tomaron inyectando las muestras tomadas en cada jeringa

a través de una bomba de vaporización, de forma tal que los vapores de la mezcla circularon en lazo cerrado pasando a través de la celda de gases del espectrofotómetro. Finalmente, tanto la temperatura como las fracciones molares en estado estacionario se graficaron contra la longitud del tubo. Los perfiles resultantes se compararon con la distribución de composición líquida generada resolviendo el sistema de ecuaciones diferenciales (8) y (14). La optimización se detuvo una vez que el exponente empírico que modifica la matriz de factores termodinámicos se ajustó.

Tabla 1 Condiciones experimentales.

Sistema	Rango de temperatura impuesto (K)	Sat. (-)
Agua-etanol-acetona	278.15 – 328.15	0.95
		0.60
Agua-etanol-acetona	278.15 – 348.15	0.95
		0.60

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores del exponente empírico que actúa sobre la matriz de factores termodinámicos se calcularon resolviendo el sistema de ecuaciones (8) y (14) con la comparación simultánea con los datos experimentales de la distribución de composición líquida en el tubo capilar.

El equilibrio líquido-vapor del sistema ternario se calculó utilizando las ecuaciones de Wilson con constantes provenientes de Gmehling *et al.* (1981). Otras propiedades físicas de las mezclas (e.g. difusividades binarias de fases líquida y gaseosa) se calcularon de acuerdo a métodos reportados por Poling *et al.* (2000).

Las Figs. 3 y 4 muestran los gradientes de temperatura teóricos y experimentales y el ajuste final alcanzado en los gradientes de concentración utilizando el sistema agua-etanol-acetona. La Tabla 2 incluye los resultados obtenidos a las diferentes condiciones experimentales.

El grado de saturación ejerce una influencia significativa sobre la distribución líquida debido

a que la relativa importancia del flujo en cada fase es modificada. A baja saturación, los gradientes de concentración en fase líquida son más pronunciados. Nótese al aumento contundente de concentración del agua en los casos de grado de saturación de 0.60 en las Figs. 3 y 4. Esto es debido a que el agua, siendo el componente menos volátil en la mezcla, se enriquece en la fase líquida con respecto al etanol y la acetona.

La temperatura influye sobre la matriz de coeficientes de difusión multicomponente debido a que tanto los coeficientes de Maxwell-

Stefan como los factores termodinámicos son directamente afectados a través de la viscosidad y el coeficiente de actividad respectivamente. Sin embargo, los resultados revelan evidencias de que el exponente  $\zeta$  actúa también como función de la temperatura (ver Tabla 2).

Ya que los valores de  $\zeta$  son muy cercanos bajo gradientes de temperatura similares, se reportan valores de promedio aritmético como valores válidos fijos. Con más datos experimentales se podría desarrollar una fórmula explícita que defina la dependencia de  $\zeta$  con la temperatura.

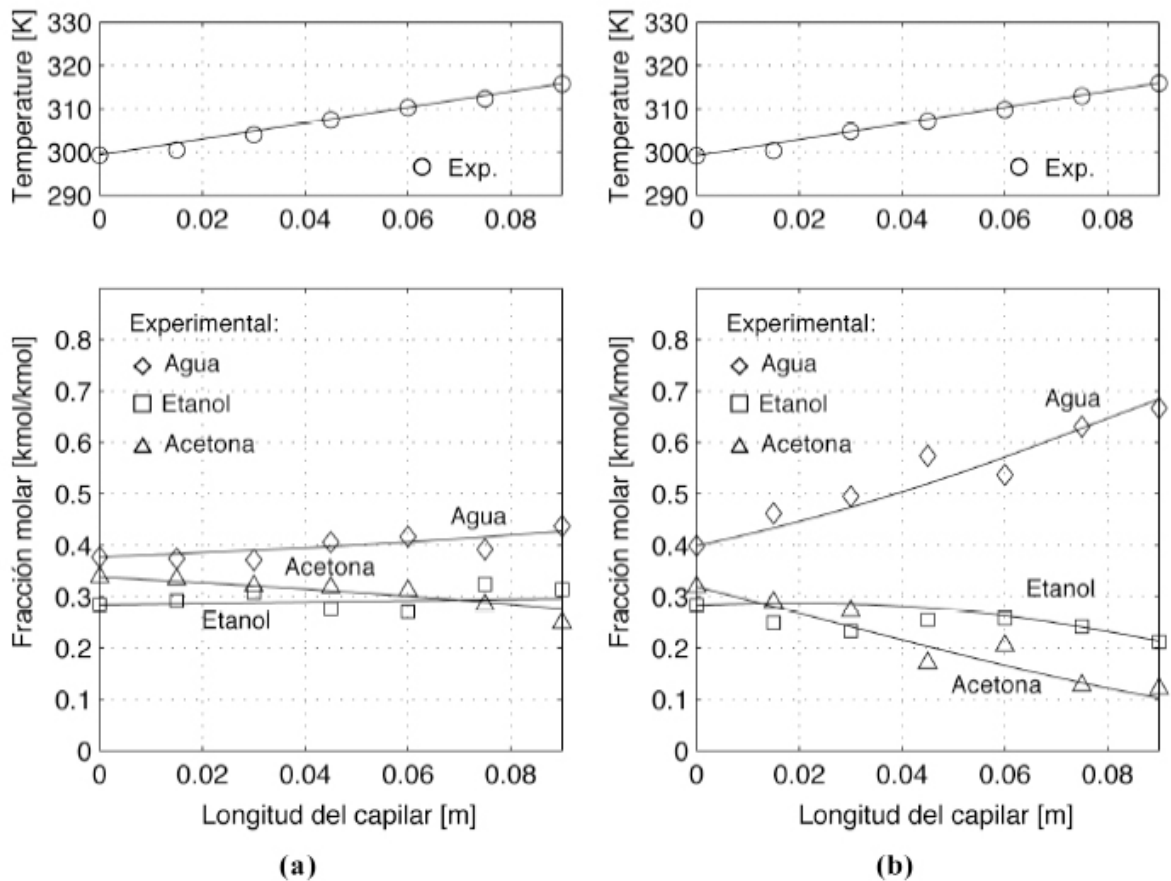


Fig. 3 Distribución de las fracciones molares de la mezcla ternaria agua-etanol-acetona (la distribución teórica es definida por la línea sólida) a un rango de temperatura de 278.15 –328.15 K: a)  $s = 0.95$ , b)  $s = 0.60$

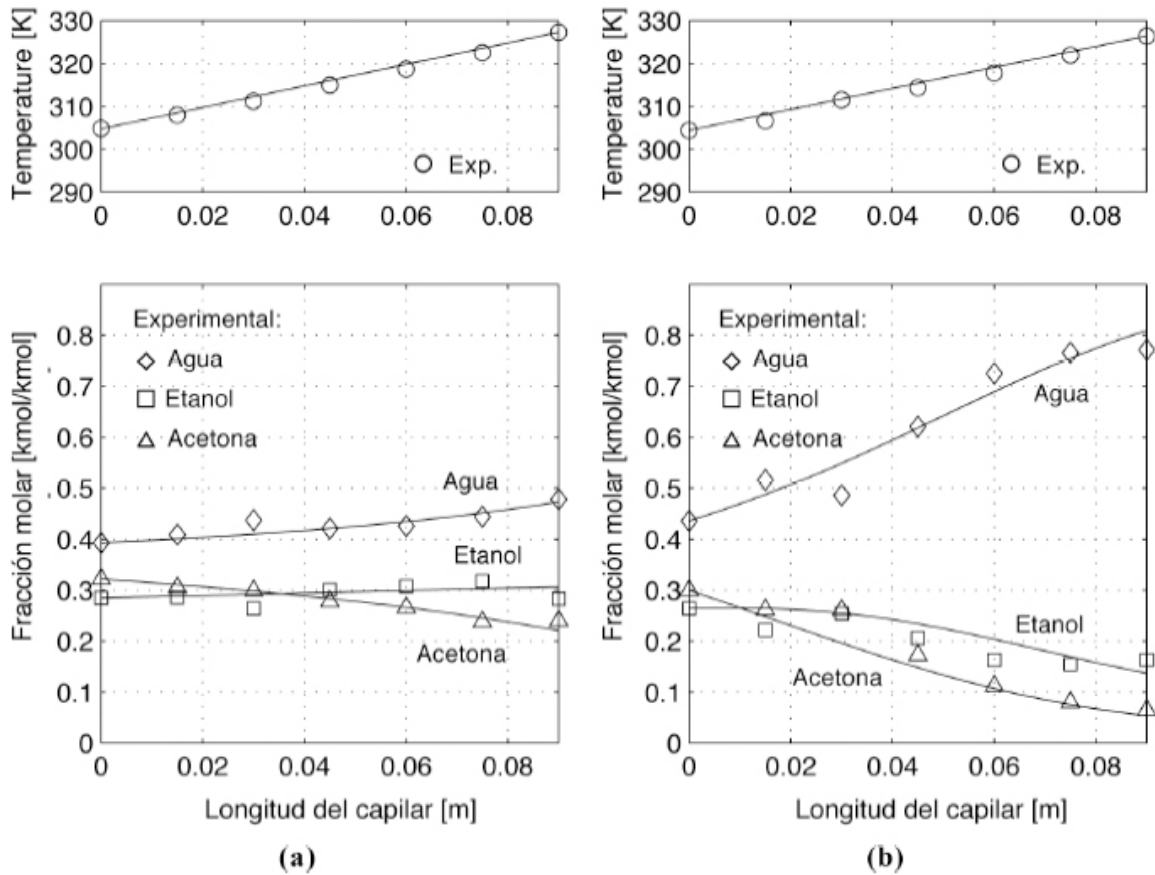


Fig. 4 Distribución de las fracciones molares de la mezcla ternaria agua-etanol-acetona (la distribución teórica es definida por la línea sólida) a un rango de temperatura de 278.15 –348.15 K: a)  $s = 0.95$ , b)  $s = 0.60$ .

Tabla 2 Valores resultantes del exponente  $\zeta$  a partir del ajuste del modelo teórico con los datos experimentales.

Sistema	Figura	Exponente $\zeta$ (-)	$\zeta$ (-) promedio
Agua-etanol-acetona	3a	0.5834	0.5403
	3b	0.4972	
	4a	0.3323	0.3131
	4b	0.2939	

### CONCLUSIONES

Se ha verificado la redistribución de la composición líquida en un capilar no saturado que contiene una mezcla líquida multicomponente.

Los gradientes de concentración en la fase líquida resultan más pronunciados a bajos grados de saturación. En consecuencia, experimentos adicionales deberían llevarse a cabo a bajas saturaciones para obtener diferencias más notorias en concentración.

El método para calcular el exponente empírico que modifica la matriz de factores termodinámicos es efectivo. Los valores de  $\zeta$  para el sistema ternario agua-etanol-acetona muestran una correspondencia adecuada entre la distribución líquida teórica y los datos experimentales. Los valores de promedios aritméticos obtenidos a partir de los exponentes calculados bajo gradientes de temperatura similares son satisfactorios.

El exponente empírico que modifica la matriz de factores termodinámicos no es constante y se evidencia dependencia con la temperatura. Se requiere de trabajo experimental adicional para desarrollar una expresión que provea una función de la temperatura en un rango más amplio.

El estudio de los gradientes de composición en estado estacionario inducido en un capilar sellado resultando en la estimación del exponente  $\zeta$ , y por tanto, en una aproximación más precisa de la matriz de coeficientes de difusión líquida es una herramienta muy útil para el estudio de los parámetros involucrados en la transferencia de masa multicomponente en sólidos porosos.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte financiero para este estudio a la Agencia Sueca de Cooperación Internacional para el Desarrollo (Asdi/SAREC).

## NOTACIÓN

<b>A</b>	Matriz definida por ecuación (9)	[-]
<b>b</b>	Vector definido por ecuación (10)	[-]
<b>B</b>	Matriz con elementos definidos en las ecuaciones (3) y (4)	[s/m <sup>2</sup> ]
<b>c</b>	Concentración	[kmol/m <sup>3</sup> ]
<b>D</b>	Matriz de coeficientes de difusión multicomponente	[m <sup>2</sup> /s]
<b>D</b>	Coefficiente de difusión de Maxwell-Stefan	[m <sup>2</sup> /s]
<b>n</b>	Número de componentes	[-]
<b>s</b>	Saturación	[-]
<b>T</b>	Temperatura	[K]
<b>u</b>	contenido líquido	[m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]

<b>w</b>	Fracción molar	[kmol/kmol]
<b>W</b>	Matriz con elementos definidos en la ecuación (11)	[-]
<b>x</b>	Fracción molar en fase líquida	[kmol/kmol]
<b>x</b>	Vector de fracción molar en fase líquida	[kmol/kmol]
<b>y</b>	Fracción molar en fase gaseosa	[kmol/kmol]
<b>y</b>	Vector de fracción molar en fase gaseosa	[kmol/kmol]
<b>z</b>	Coordenada longitudinal	[m]

## Letras griegas

$\gamma$	Coefficiente de actividad	[-]
$\Gamma$	Matriz de factores termodinámicos con elementos definidos en ecuación (5)	[-]
$\delta$	Kronecker delta	[-]
$\varepsilon$	Porosidad del sólido	[-]
$\zeta$	Exponente de la matriz de factores termodinámicos	[-]

## Subíndices

<b>g</b>	Denota fase gaseosa
<b>ij</b>	Binario, posición en la matriz
<b>ik</b>	Binario, posición en la matriz
<b>l</b>	Denota fase líquida

## Superíndices

<b>T</b>	Transposición
<b>'</b>	Reducción de dimensión de matriz

## REFERENCIAS

- Bandrowski, J. y A. Kubaczka (1982). *On the Prediction of Diffusivities in Multicomponent Liquid Systems*. Chemical Engineering Science, Vol. 37, No. 09, pp. 1309-1313.
- Cullinan Jr., H.T. (1967). *Prediction of Multicomponent Diffusion Coefficients*. The Canadian Journal of Chemical Engineering. Vol. 45, No. 04, pp. 377-381.
- Cullinan Jr., H.T. y G. Kosanovich (1975). *The Concept of Ultimate Volume of Liquid Mixtures*. AIChE Journal. Vol. 21, No. 01, pp. 195-197.



Cussler, E.L. (1976). *Multicomponent Diffusion*. Chemical Engineering Monographs, Vol. 03. Elsevier Scientific Pub. Co, Amsterdam, Holanda.

Gmehling, J., U. Onken y W. Arlt (1981). *Vapour-Liquid Equilibrium Data Collection*. Chemistry Data Series, Vol. I, partes 1a y 2a, DECHEMA, Alemania.

Kooijman, H.A. y R. Taylor (1991). *Estimation of Diffusion Coefficients in Multicomponent Liquid Systems*. Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 30, No. 06, pp. 1217-1222.

Kosanovich, G. y H.T. Cullinan Jr (1971). *Experimental Design for the Determination of Coefficients in Coupled Non-Symmetric First Order Systems: The Multicomponent Diagram Cell*. The Canadian Journal Chemical Engineering, Vol. 49, No. 06, pp. 753-757.

Martínez, J. (1992). *Simultaneous Mass and Heat Transfer during Drying of Unsaturated Capillary Porous Solids Containing Multicomponent Liquid Mixtures*. Drying'92, Editado por A.S. Mujumdar. Vol. A, pp. 322-333.

Medveded, O.O. y A.A. Shapiro (2003). *Verifying Reciprocal Relations for Experimental Diffusion Coefficients in Multicomponent Mixtures*. Fluid Phase Equilibria, Vol. 208. No. 1-2, pp. 291-301.

Poling, B., J. Prausnitz y J. O'Connell (2000). *The Properties of Gases & Liquids*. 5th ed., McGraw-Hill. Nueva York, Estados Unidos.

Shapiro, A.A. (2003). *Evaluation of Diffusion Coefficients in Multicomponent Mixtures by Means of the Fluctuation Theory*. Physica A, Vol. 320, No. 01, pp. 211-234.

Taylor, R. y R. Krishna (1993). *Multicomponent Mass Transfer*. John Wiley & Sons, Inc. Nueva York, Estados Unidos.

Unsulu, B. y A.K. Sunol (2004). *Multicomponent Interphase of Carbon Dioxide-methanol-water under Near-critical Conditions*. Chemical Engineering Science, Vol. 59, No. 10, pp. 1923-1929.



---

**Rafael Gamero** se graduó de Ingeniero Químico en la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI) en 1993. Obtuvo su *Master of Science* (MSc) en Ingeniería Química del Instituto Tecnológico de Illinois (IIT), Chicago IL, USA en 1997, *Licentiate of Engineering* (LicEng) en Ingeniería Química del Real Instituto Tecnológico (KTH), Estocolmo, Suecia en 2004, Doctorando en esta misma institución. Sus áreas de interés son: operaciones de secado, transferencia de masa multicomponente, procesos térmicos. Profesor Titular e Investigador de la Facultad de Ingeniería Química y Coordinador del Programa de Investigación Científica UNI-Asdi/SAREC-FIQ.