

**Problema 1**

Etanol ( $PM_A = 46.07 \text{ g/mol}$ ,  $\rho = 0.789 \text{ g/cm}^3$ ) se evapora a 293 K y 1 atm en un tubo de Stefan de 30 cm de altura total y 5 cm de diámetro, por sobre el cual circula nitrógeno puro ( $PM_B = 28.01 \text{ g/mol}$ ). La presión de vapor del etanol a 293 K es 5.95 kPa.

(a) Calcule la difusividad en la fase gaseosa. Utilice la teoría cinética de los gases no polares. Las propiedades críticas del etanol son  $T_c = 513.9 \text{ K}$ ,  $V_c = 167 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Los parámetros de Lennard-Jones del nitrógeno son  $\sigma = 3.667 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon/k = 99.8 \text{ K}$ .

(b) Inicialmente, la altura de líquido en el tubo es 5 cm. Suponiendo estado pseudo-estacionario, calcule el flujo molar del etanol, la velocidad con que entra a la fase gaseosa, y la velocidad con que baja el nivel de líquido. ¿Cómo varían estos valores a medida que el líquido se evapora? ¿Es razonable la suposición pseudo-estacionaria? Explique y justifique.

(c) Calcule el tiempo necesario para que el nivel de líquido disminuya a la mitad.

(a) Parámetros de LJ del etanol se estiman con sus propiedades críticas:

$$\sigma = 0.809V_c^{1/3} = 4.455 \text{ \AA}, \quad \frac{\epsilon}{k} = \frac{T_c}{1.2593} = 408.1 \text{ K}$$

Parámetros LJ de la mezcla se obtienen como promedios:

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} = 4.061 \text{ \AA}, \quad \frac{\epsilon_{AB}}{k} = \sqrt{\frac{\epsilon_A}{k} \cdot \frac{\epsilon_B}{k}} = 201.8 \text{ K}$$

Se calcula la temperatura adimensional y la integral de colisión con la fórmula de Neufeld:

$$T^* = \frac{kT}{\epsilon_{AB}} = 1.452, \quad \Omega_D = 1.216$$

Se obtiene la difusividad con la ecuación de la teoría cinética:

$$D_{AB} = \frac{1.8583 \cdot 10^{-3} \cdot 293^{3/2}}{(1) \cdot (4.061)^2 \cdot (1.216)} \sqrt{\frac{1}{46.07} + \frac{1}{28.01}} = 0.1114 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

(b) Condiciones de borde:

$$y_{A1} = \frac{P_A^{sat}}{P} = \frac{5.95}{101.325} = 0.05871 \quad @ \quad z = z_1 = 5 \text{ cm [equilibrio interfacial]}$$

$$y_{A2} = 0 \quad @ \quad z = z_2 = 30 \text{ cm [N}_2 \text{ puro]}$$

Concentración molar de la mezcla gaseosa (ideal):

$$c = \frac{P}{RT} = \frac{101.325}{8.314 \cdot 293} = 4.159 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} = 4.159 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

Para flujo unimolar del etanol ( $N_2$  insoluble):

$$N_A = \frac{cD_{AB}}{z_2 - z_1} \ln \frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{A1}} = 1.122 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$$

La correspondiente velocidad del vapor de etanol en la interfaz ( $z = z_1$ ) es:

$$v_{A1} = \frac{N_A}{c_{A1}} = \frac{N_A}{c y_{A1}} = \frac{1.122 \cdot 10^{-8}}{4.159 \cdot 10^{-5} \cdot 0.05872} = 4.592 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

Para determinar la velocidad con que desciende el nivel, se hace un balance de masa en el líquido:

$$m_L = \rho_L V_L = \rho_L A_T z_1, \quad \frac{dm_L}{dt} = \rho_L A_T \frac{dz_1}{dt} = -N_A A_T \cdot PM_A$$

$$\frac{dz_1}{dt} = -\frac{N_A \cdot PM_A}{\rho_L} = -\frac{1.122 \cdot 10^{-8} \cdot 46.07}{0.789} = -6.549 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

A medida que A se evapora, todos los términos en la ecuación de flujo de A se mantienen constantes excepto  $z_1$  que disminuye. Entonces el flujo  $N_A$  disminuye, porque el gradiente de composición se hace menor (la misma diferencia de composiciones a través de una mayor distancia), y en consecuencia disminuyen también las velocidades  $v_{A1}$  y  $dz_1/dt$ . Sin embargo, la relación entre estas dos velocidades se mantiene constante, porque:

$$\frac{dz_1}{dt} = -\frac{N_A \cdot PM_A}{\rho_L} = -\frac{c \cdot y_{A1} \cdot v_{A1} \cdot PM_A}{\rho_L}, \quad \frac{v_{A1}}{dz_1/dt} = -7012$$

Como se ve, la velocidad de A es mucho mayor que la de descenso del nivel, lo que justifica la suposición de estado pseudo-estacionario: desde el punto de vista de la difusión, la interfaz parece estar inmóvil. Es cuestión de escalas de tiempo.

(c) Considerando que  $z_1$  (nivel del líquido) es variable, el balance de masa del líquido da:

$$\frac{dz_1}{dt} = -\frac{N_A \cdot PM_A}{\rho_L} = -\frac{c \mathcal{D}_{AB}}{z_2 - z_1} \frac{PM_A}{\rho_L} \ln \frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{A1}} = -\frac{1.637 \cdot 10^{-5} [\text{cm}^2/\text{s}]}{z_2 - z_1}$$

Integrando con  $z_2 = 30$  cm y las condiciones de borde:

$$z_1 = 5 \text{ cm @ } t = 0, \quad z_1 = 2.5 \text{ cm (mitad del nivel inicial) @ } t = t_{fin}$$

$$t_{fin} = \frac{(30 - 2.5)^2 - (30 - 5)^2}{2 \cdot 1.637 \cdot 10^{-5}} = 4.008 \cdot 10^6 \text{ s} = 1113 \text{ h}$$

Un valor aproximado del tiempo se podría obtener con la velocidad de descenso promedio entre el instante inicial (calculada en la parte anterior) y el instante final:

$$\left(\frac{dz_1}{dt}\right)_0 = -6.549 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}}{\text{s}}, \quad \left(\frac{dz_1}{dt}\right)_{fin} = -\frac{1.637 \cdot 10^{-5}}{30 - 2.5} = -5.953 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

$$\frac{\Delta z_1}{\Delta t} = \frac{-2.5}{t_{fin}} \approx \left(\frac{dz_1}{dt}\right)_{prom} = -\frac{6.549 + 5.953}{2} \cdot 10^{-7}, \quad t_{fin} = 3.999 \cdot 10^6 \text{ s} = 1111 \text{ h}$$

Una aproximación peor sería suponer que la velocidad de caída del nivel es constante, usando el valor calculado para el instante inicial.

### Problema 2 [1+5+4 pts]

Líquido A puro a 400 K y 3 MPa se pone en contacto con un catalizador sólido, sobre el cual ocurre la reacción de disociación  $A \rightarrow 2B$ , que es irreversible de primer orden. Las partículas de catalizador son esféricas, de 2 mm de diámetro, y puede suponerse que la difusión ocurre en estado estacionario a través de una película de 0.1 mm de espesor que rodea a cada partícula.

(a) Calcule las difusividades del sistema líquido A-B a dilución infinita. Utilice la correlación de Wilke-Chang con los datos anexos.

Compuesto	PM [g/mol]	Volumen LeBas [cm <sup>3</sup> /mol]	Viscosidad a 400 K [cP]	Densidad a 400 K [g/cm <sup>3</sup> ]
A	140.26	222	0.55	0.486
B	70.13	111	0.16	0.351

Los líquidos A y B no son asociantes, y forman una disolución prácticamente ideal.

(b) Calcule la tasa de reacción superficial sobre cada partícula, si el proceso está controlado por la difusión ( $Da \ll 1$ ).

(c) Calcule la tasa de reacción superficial sobre cada partícula, si el proceso está controlado por la reacción ( $Da = 1000$ ).

(a) Correlación de Wilke-Chang:

$$D_{AB}^0 = 7.4 \cdot 10^{-8} \frac{T(\phi_B \cdot PM_B)^{1/2}}{\mu_B V_A^{0.6}} = 6.058 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

$$D_{BA}^0 = 7.4 \cdot 10^{-8} \frac{T(\phi_A \cdot PM_A)^{1/2}}{\mu_A V_B^{0.6}} = 3.778 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

(b) Como se trata de difusión en una película esférica (A difunde desde el seno del líquido hasta la superficie de la esfera, donde reacciona), el balance molar de A en la superficie es:

$$R_A'' = N_{AR} \rightarrow -k'' c_R x_{AR} = \frac{\langle c D_{AB} \rangle}{R^2 \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R + \delta} \right)} \beta_A \ln \frac{\beta_A - x_{A\delta}}{\beta_A - x_{AR}}$$

Nótese que, en este caso, el flujo y la tasa de reacción son ambos negativos, porque A se mueve contra la dirección radial (hacia la esfera) y se consume (es el reactante). También es importante ver que no se trata de contradifusión equimolar (isomerización). Dada la estequiometría de reacción  $A \rightarrow 2B$ , la relación de flujos molares es:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{-1}{+2} \rightarrow \beta_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} = \frac{N_A/N_B}{N_A/N_B + 1} = -1$$

Si la difusión es el paso controlante ( $Da \ll 1$ , reacción "instantánea"), la concentración de A en la superficie catalítica tiende a cero, es decir se tiene:

$$\text{CB1: } x_A = x_{AR} = 0 \text{ @ } r = R = 0.1 \text{ cm}$$

$$\text{CB2: } x_A = x_{A\delta} = 1 \text{ @ } r = R + \delta = 0.11 \text{ cm}$$

En este caso, la tasa de reacción no puede ser calculada con la ecuación cinética, porque el producto de  $k''$  (infinitamente grande) por  $x_{AR}$  (cero) es indeterminado, pero se

obtiene indirectamente a través de la ecuación de difusión. Tanto la concentración como la difusividad del líquido cambian con la composición, y como en ambos extremos de la película se trata de uno de los compuestos puros, se tiene:

$$c = c_B = \frac{\rho_B}{PM_B} = 5.005 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}, \quad D_{AB} = D_{AB}^0 = 6.058 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad @ \quad r = R$$

$$c = c_A = \frac{\rho_A}{PM_A} = 3.465 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}, \quad D_{AB} = D_{BA}^0 = 3.777 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad @ \quad r = R + \delta$$

Tomando el promedio aritmético,

$$\begin{aligned} \langle cD_{AB} \rangle &\approx \frac{(5.005 \cdot 10^{-3} \times 6.058 \cdot 10^{-5}) + (3.465 \cdot 10^{-3} \times 3.777 \cdot 10^{-5})}{2} \\ &= 2.170 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{cm} \cdot \text{s}} \end{aligned}$$

El coeficiente de transferencia de masa es:

$$k'_x = \frac{\langle cD_{AB} \rangle}{R^2 \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R + \delta} \right)} = \frac{2.170 \cdot 10^{-7}}{0.10^2 \left( \frac{1}{0.10} - \frac{1}{0.11} \right)} = 2.387 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$$

y la tasa de reacción (y flujo) de A es:

$$R''_A = N_{AR} = k'_x \beta_A \ln \frac{\beta_A - x_{A\delta}}{\beta_A - x_{AR}} = 2.387 \cdot 10^{-5} \cdot (-1) \ln \frac{-1 - 1}{-1 - 0} = -1.655 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$$

(c1) Si la reacción es el paso controlante ( $Da \gg 1$ , reacción muy lenta), una primera posibilidad es suponer que el valor  $Da = 1000$  es suficientemente grande como para que la composición en toda la película, incluyendo la interfaz, sea uniforme e igual a la de bulto ("oferta" muy superior a la "demanda"). Por lo tanto, la concentración y la difusividad son las de A puro (B infinitamente diluido) y el coeficiente de transferencia de masa es:

$$k'_x = \frac{c_A D_{BA}^0}{R^2 \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R + \delta} \right)} = \frac{(3.465 \cdot 10^{-3}) \cdot (3.778 \cdot 10^{-5})}{0.10^2 \left( \frac{1}{0.10} - \frac{1}{0.11} \right)} = 1.440 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$$

Por la definición del número de Damköhler se tiene:

$$\begin{aligned} Da &= \frac{k'_x}{k'' c_R} \\ R''_A &= -k'' c_R x_{AR} = -\frac{k'_x}{Da} x_{AR} = -\frac{1.440 \cdot 10^{-5}}{1000} \times 1 = -1.440 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \end{aligned}$$

(c2) La segunda posibilidad, más rigurosa y por lo mismo más trabajosa, es considerar que  $Da = 1000$ , aunque grande, no califica como "infinito", y por lo tanto la composición interfacial será cercana, pero no exactamente igual, a la de bulto. Se debe entonces resolver la ec. (5.58) de los apuntes, pero teniendo cuidado de que, como ya se dijo, el flujo y la tasa de reacción en coordenadas esféricas tienen el mismo signo (cuando el fluido ocupa la región externa). Entonces:

$$-k'' c_R x_{AR} = k'_x \beta_A \ln \frac{\beta_A - x_{A\delta}}{\beta_A - x_{AR}} \rightarrow \frac{x_{AR}}{Da} = -\beta_A \ln \frac{\beta_A - x_{A\delta}}{\beta_A - x_{AR}}$$

Sustituyendo valores ( $Da = 1000$ ,  $\beta_A = -1$ ,  $x_{A\delta} = 1$ ) y reordenando, se llega a:

$$x_{AR} = 2 \cdot \exp\left(-\frac{x_{AR}}{1000}\right) - 1$$

que se resuelve fácilmente por sustitución sucesiva. El resultado es  $x_{AR} = 0.9980$ , que es suficientemente cercano a la unidad como para validar la primera solución obtenida en (c1). Sin embargo, siguiendo adelante para completar este segundo procedimiento, ahora la composición promedio en la película no es exactamente A puro, sino:

$$\langle x_A \rangle \approx \frac{x_{AR} + x_{A\delta}}{2} = 0.9990, \quad \langle x_B \rangle = 0.0010$$

Con esta composición se calcula la concentración molar promedio, sabiendo que la disolución es ideal, es decir que los volúmenes son aditivos. Como la concentración [ $\text{mol}/\text{cm}^3$ ] es el inverso del volumen molar [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ], se tiene:

$$\frac{1}{\langle c \rangle} = \frac{\langle x_A \rangle}{c_A} + \frac{\langle x_B \rangle}{c_B} \rightarrow \langle c \rangle = 3.466 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

Igualmente, con la composición promedio se obtiene la difusividad promedio, empleando la relación de Vignes (la de Darken da prácticamente el mismo resultado) y sabiendo que el factor termodinámico es igual a la unidad:

$$\langle \mathcal{D}_{AB} \rangle = \mathbb{D}_{AB} = (\mathcal{D}_{AB}^0)^{\langle x_B \rangle} (\mathcal{D}_{BA}^0)^{\langle x_A \rangle} = 3.779 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

El coeficiente de transferencia de masa es:

$$k'_x = \frac{\langle c \rangle \langle \mathcal{D}_{AB} \rangle}{R^2 \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R + \delta} \right)} = \frac{(3.466 \cdot 10^{-3}) \cdot (3.779 \cdot 10^{-5})}{0.10^2 \left( \frac{1}{0.10} - \frac{1}{0.11} \right)} = 1.441 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$$

El flujo molar de A es:

$$N_{AR} = k'_x \beta_A \ln \frac{\beta_A - x_{A\delta}}{\beta_A - x_{AR}} = 1.441 \cdot 10^{-5} \cdot (-1) \ln \frac{-1 - 1}{-1 - 0.9980} = -1.438 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$$

Se debe obtener el mismo resultado con la ecuación de reacción. La constante cinética es:

$$k'' c_R = \frac{k'_x}{Da} = -1.441 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$$

(no hace falta obtener el valor de  $k''$  por separado) y la tasa de reacción es:

$$R'_A = -k'' c_R x_{AR} = -1.438 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$$

Como se ve, los resultados obtenidos previamente con la solución (c1) son muy cercanos a estos, y por lo tanto plenamente aceptables.