

PARCIAL No 2

Problema 1

La absorción de oxígeno en la sangre es más rápida que en agua pura, debido a que el oxígeno disuelto reacciona con la hemoglobina. Suponiendo que la reacción es irreversible de primer orden, que la absorción ocurre través de una película de 0.5 mm, que la sangre viene libre de oxígeno, y que el flujo de absorción es 5 veces mayor que el que ocurriría en agua pura, determine el número de Hatta y calcule la constante de reacción volumétrica. La difusividad del oxígeno a dilución infinita es $2.1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Para absorción con reacción de primer orden, el factor de incremento de flujo con respecto a la absorción puramente física es la Ec. (6.14) de los apuntes:

$$\frac{N_{A0}}{N_{A0}^{\text{sin rxn}}} = \frac{\phi \delta}{\sinh(\phi \delta)} \frac{\cosh(\phi \delta) - c_{A\delta}/c_{A0}}{1 - c_{A\delta}/c_{A0}}, \quad \phi \equiv \sqrt{\frac{k'''}{\mathcal{D}_{AL}}}$$

donde c_{A0} es la concentración en la interfaz gas/líquido, $c_{A\delta}$ es la concentración de bulto del líquido, y δ es el espesor de la película de difusión en la fase líquida. Si la concentración de bulto es nula, como ocurre en el presente caso (“la sangre viene libre de oxígeno”), la ecuación anterior se simplifica a la Ec. (6.16):

$$\frac{N_{A0}}{N_{A0}^{\text{sin rxn}}} = \frac{\phi \delta}{\tanh(\phi \delta)} = \text{Ha}$$

donde Ha es el número de Hatta. Según el enunciado, el flujo de absorción en la sangre (con reacción) es 5 veces mayor que en agua pura (sin reacción). Por lo tanto, **Ha = 5**. Resolviendo se halla $\phi \delta = 4.9995 \approx 5$, y de allí:

$$k''' = \phi^2 \mathcal{D}_{AL} = \left(\frac{5}{\delta}\right)^2 \mathcal{D}_{AL} = \left(\frac{5}{0.05 \text{ cm}}\right)^2 \cdot 2.1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 0.21 \text{ s}^{-1}$$

Problema 2

La reacción de isomerización de 1-hexeno (A) a 2-hexeno (B) se lleva a cabo a 150 °C y 1 atm con un catalizador de rodio soportado sobre alúmina. La reacción es irreversible de primer orden, con una constante cinética $k''' = 0.14 \text{ s}^{-1}$. Se estima que la alúmina tiene porosidad $\varepsilon = 0.5$, tortuosidad $\tau = 4$ y radio promedio de poros $R_{poro} = 10^{-5} \text{ m}$.

- (a) Calcule la difusividad de Knudsen, la difusividad en cada poro, y la difusividad efectiva en todo el catalizador. La difusividad molecular (Fick) de la mezcla gaseosa es $D_{AB} = 0.050 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.
- (b) ¿Qué tamaño de partículas se debería emplear para lograr un factor de eficacia $\eta = 0.70$? ¿Cuál sería su módulo de Thiele?

(a) La difusividad de Knudsen está dada por la Ec. (6.18):

$$D_{AK} = \frac{d_{poro}}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}}$$

Para d_{poro} en m, T en K y M_A en $\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$, el valor de R a usar debe ser:

$$R = 8.314 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} = 8.314 \frac{10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}}{\text{kmol} \cdot \text{K}}$$

y entonces la ecuación se puede escribir también como:

$$D_{AK} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = \frac{2 r_{poro}}{3} \sqrt{\frac{8 \cdot 8314 \cdot T}{\pi \cdot M_A}} = 97.00 r_{poro} [\text{m}] \sqrt{\frac{T [\text{K}]}{M_A}}$$

Según los datos, $r_{poro} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ m}$, $T = 150 \text{ °C} = 423 \text{ K}$. El peso molecular del 1-hexeno (C_6H_{12}) es $M_A = 84 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$. Sustituyendo todo:

$$D_{AK} = 97.00 \cdot 1 \cdot 10^{-5} \sqrt{\frac{423}{84}} = 2.18 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

La difusividad en el poro se obtiene con la fórmula de Bosanquet, Ec. (6.19); según los datos, la difusividad molecular es $D_{AB} = 0.050 \text{ cm}^2\text{s}^{-1} = 5.0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

$$\frac{1}{D_{A,poro}} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{AK}} \rightarrow D_{A,poro} = \left(\frac{1}{5.0 \cdot 10^{-6}} + \frac{1}{2.18 \cdot 10^{-3}} \right)^{-1} = 4.99 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Finalmente, la difusividad efectiva en el sólido se obtiene de la Ec. (6.62):

$$D_{A,ef} = D_{A,poro} \frac{\varepsilon}{\tau} = 4.99 \cdot 10^{-6} \frac{0.5}{4} = 6.24 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

(b) Como no se especifica la forma geométrica de las partículas, se interpreta como “tamaño” el radio equivalente al de una esfera. El factor de eficacia para reacción de primer orden depende del módulo de Thiele según la Ec. (6.77):

$$\eta = \frac{3}{K^2} \left[\frac{K}{\tanh(K)} - 1 \right] = 0.70$$

De la Fig. 6.5 se ve que el módulo de Thiele es aproximadamente 2.7. Usando este valor como estimado inicial, se resuelve la ecuación, y se halla $K = 2.77$. El radio equivalente se obtiene con la Ec. (6.87):

$$R_{eq} = K \sqrt{\frac{D_{A,ef}}{k'''}} = 2.77 \sqrt{\frac{6.24 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{0.14 \text{ s}^{-1}}} = 5.85 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

Este valor sirve para cualquier tipo de partícula, si se recuerda que $R_{eq} = 3V_p/A_p$. Así, si la partícula es realmente una esfera, su radio será R_{eq} , pero si es un cilindro su radio será $R = \left(\frac{2}{3}\right) R_{eq}$, y si es una placa su espesor será $2\delta = \left(\frac{2}{3}\right) R_{eq}$.

Problema 3 [10 puntos]

Desarrolle expresiones para el perfil de composición, el módulo de Thiele y el factor de eficacia de una placa plana de catalizador de espesor 2δ en la cual ocurre la reacción **reversible** de isomerización $A \leftrightarrow B$, que es de primer orden con cinética $R_A''' = -k_D''' c_A + k_I''' c_B$. Note que como el número total de moles no cambia, se puede suponer $c_A + c_B = c = \text{constante}$. El cociente entre las constantes cinéticas directa e inversa es la constante de equilibrio de la reacción, $K_C = k_D'''/k_I'''$.

Las ecuaciones de continuidad, difusión pseudo-homogénea, y cinética son:

$$\frac{dN_{Az}}{dz} = R_A''' \quad , \quad N_{Az} = -D_{A,ef} \frac{dc_A}{dz} \quad , \quad R_A''' = -k_D''' c_A + k_I''' c_B = -k_D''' c_A + k_I''' (c - c_A)$$

Reuniendo todo:

$$D_{A,ef} \frac{d^2 c_A}{dz^2} = (k_D''' + k_I''') c_A - k_I''' c$$

Definiendo la variable auxiliar (ver nota al final):

$$X \equiv c_A - \frac{\overbrace{k_I'''}^{\text{constante}=c_A^{eq}}}{k_D''' + k_I'''} c = c_A - c_A^{eq} \quad , \quad \frac{dX}{dz} = \frac{dc_A}{dz} \quad , \quad \frac{d^2 X}{dz^2} = \frac{d^2 c_A}{dz^2}$$

la ecuación diferencial se reduce a:

$$\frac{d^2 X}{dz^2} = \phi^2 X \quad , \quad \phi \equiv \sqrt{\frac{k_D''' + k_I'''}{D_{A,ef}}}$$

La solución general es:

$$X = A \cosh(\phi z) + B \sinh(\phi z)$$

Las condiciones de borde pueden plantearse para toda la placa, en cuyo caso conviene ubicar el origen en el plano central, o sea $-\delta \leq z \leq +\delta$,

$$CB1 \text{ y } CB2: c_A = c_{A0} \quad @ \quad z = \pm\delta$$

lo que resulta mucho más práctico para el desarrollo que trabajar con $0 \leq z \leq 2\delta$. La otra posibilidad, que es la que se usará en esta solución, es reconocer de antemano la simetría, y resolver solo para la semi-placa $0 \leq z \leq \delta$:

$$CB1: c_A = c_{A0} \quad @ \quad z = 0 \quad ; \quad CB2: \frac{dc_A}{dz} = 0 \quad @ \quad z = \delta$$

En términos de la variable auxiliar, estas condiciones de borde son:

$$CB1: X = X_0 [= c_{A0} - c_A^{eq}] @ z = 0 ; CB2: \frac{dX}{dz} = 0 @ z = \delta$$

Con esto, el problema se hace idéntico al de una reacción irreversible, solo que en términos de X en lugar de c_A , y con la inclusión de las dos constantes cinéticas en la definición de ϕ . Haciendo estos cambios, los resultados se pueden tomar directamente de la Sección 6.3.2. La Ec. (6.66) da el perfil de composición:

$$\frac{X(z)}{X_0} = \frac{c_A(z) - c_A^{eq}}{c_{A0} - c_A^{eq}} = \cosh(\phi z) - \sinh(\phi z) \tanh(\phi \delta)$$

La Ec. (6.67) da el flujo molar que entra a la partícula por la cara en $z = 0$:

$$N_{A0} = \mathcal{D}_{A,ef} \phi \tanh(\phi \delta) \overbrace{(c_{A0} - c_A^{eq})}^{x_0} = \frac{k_D''' + k_I'''}{\phi} \tanh(\phi \delta) \overbrace{(c_{A0} - c_A^{eq})}^{x_0}$$

La Ec. (6.68) da el factor de eficacia, que no depende de las concentraciones:

$$\eta = \frac{\tanh(\phi \delta)}{\phi \delta} = \frac{3}{K} \tanh\left(\frac{K}{3}\right)$$

donde el módulo de Thiele K para la semi-placa plana, de sección transversal S y volumen $S\delta$ (o si se considera la placa completa, de volumen $2S\delta$ y sección transversal $2S$, porque el flujo entra por ambas caras, así que el resultado no cambia) se define como:

$$K = \frac{3V}{S} \phi = 3\delta \sqrt{\frac{k_D''' + k_I'''}{\mathcal{D}_{A,ef}}}$$

NOTA: La reacción reversible alcanza el equilibrio cuando la velocidad neta de reacción de A es cero, es decir cuando la tasa de consumo de A para formar B es igual a la tasa de producción de A a partir de B:

$$0 = -k_D''' c_A^{eq} + k_I''' c_B^{eq} = -k_D''' c_A^{eq} + k_I''' (c - c_A^{eq}) \rightarrow c_A^{eq} = \frac{k_I'''}{k_D''' + k_I'''} c = \frac{c}{K_c + 1}$$