

Problema 1

4,0 cm³/s de agua, inicialmente pura, caen en forma de película por el interior de un tubo de 3,0 cm de diámetro y 15 cm de altura, donde entran en contacto con cloro gaseoso.

(a) Utilizando el modelo de penetración y suponiendo que el agua no se evapora, calcule la concentración molar promedio de cloro en el agua que sale. Justifique por qué puede suponer que la absorción del cloro es puramente difusiva.

(b) Calcule la distancia de penetración del cloro en la película gaseosa a la salida del tubo. ¿Es válido el modelo de penetración?

A 16 °C y 1 atm la viscosidad del agua es 0,0111 g/(cm.s) y su densidad es 0,999 g/cm³. La solubilidad del cloro en agua es 1,16·10⁻⁴ mol/cm³, y su difusividad es 1,26·10⁻⁵ cm²/s. Tome la aceleración de gravedad como 981 cm/s².

(a) Hidrodinámica de la película: El perímetro mojado es la circunferencia de la sección transversal del tubo:

$$W = \pi D = 9.42 \text{ cm}$$

El espesor de la película es:

$$\delta = \left(\frac{3\mu Q}{\rho g W} \right)^{1/3} = 0.0243 \text{ [cm]}$$

Como la relación $\delta/R = 0.0162$ es pequeña, se puede despreciar la curvatura. La velocidad media en la película es el cociente entre caudal volumétrico y área de flujo:

$$\langle v \rangle = \frac{Q}{W\delta} = 17.4 \text{ [cm/s]}$$

y la velocidad máxima (agua en contacto con el gas) es:

$$v_{max} = \frac{3}{2} \langle v \rangle = 26.2 \text{ [cm/s]}$$

Transferencia de masa: En cada elemento superficial de la película, la absorción ocurre durante el tiempo θ que tarda el líquido en recorrer la altura total de la columna. Si este tiempo de contacto es corto, la penetración del cloro en la película será limitada, y se puede utilizar el modelo de penetración basado en la velocidad superficial:

$$\theta = \frac{L}{v_{max}} = 0.574 \text{ [s]}$$

La concentración de cloro en el agua a la entrada es $C_{A\infty} = 0$, y su concentración interfacial es la solubilidad, $C_{A0} = 1.16 \cdot 10^{-4} \text{ [mol/cm}^3\text{]}$. Suponiendo que la concentración molar total de la disolución es la del agua pura, $C = \rho/PM_{H_2O} = 0.0554 \text{ [mol/cm}^3\text{]}$, la máxima fracción molar de cloro disuelto será $x_{A0} = C_{A0}/C = 0.0021$. Este valor es razonablemente pequeño para despreciar el efecto convectivo. Así mismo, es compatible con la hipótesis de que el espesor de la película es constante (si hubiera convección radial, habría movimiento neto de la película hacia o desde la pared del tubo, y el espesor cambiaría a medida que el líquido cae). Se utiliza por lo tanto la solución de Higbie para el flujo promedio en toda la película:

$$\bar{N}_{A0} = 2 \sqrt{\frac{\mathcal{D}_{AB}}{\pi\theta}} (C_{A0} - C_{A\infty}) = 6.14 \cdot 10^{-7} \text{ [mol/(cm}^2 \cdot \text{s)]}$$

El área de transferencia de masa es toda la interfaz líquido-gas, WL (sería más riguroso descontar el espesor de la película, $W' = \pi(D - 2\delta)$, pero haría una diferencia mínima). El balance molar de cloro en la columna es:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{cloro que entra} \\ \text{con el agua} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{cloro absorbido} \\ \text{por la interfaz} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{cloro que sale} \\ \text{con el agua} \end{array} \right\}$$

$$Q \cdot C_{A\infty} + \bar{N}_{A0} \cdot WL = Q \cdot \bar{C}_A(L)$$

de donde:

$$\bar{C}_A(L) = \frac{\bar{N}_{A0} \cdot WL}{Q} = 2.17 \cdot 10^{-5} \text{ [mol/(cm}^2 \cdot \text{s)]}$$

(b) Tomando como criterio de penetración $\text{erf}(z/\sqrt{4\mathcal{D}_{AB}\theta}) \geq 0.999$, se tiene:

$$z_P = 3\sqrt{4\mathcal{D}_{AB}\theta} = 0.0161 \text{ [cm]}$$

Como esta distancia es menor que el espesor de la película, se concluye que el flujo del soluto no alcanza a tocar la pared del tubo, y la solución de Higbie es válida.

Problema 2

Un reactor tipo tanque agitado (TAC) se emplea para estudiar la reacción irreversible de primer orden $A \rightarrow \text{productos}$ a 1 atm y 700 K. Se emplea un catalizador que viene en esferas de 2 mm de diámetro, con una difusividad efectiva de $0,040 \text{ cm}^2/\text{s}$. El caudal volumétrico de alimentación es $25 \text{ cm}^3/\text{s}$, y el volumen de catalizador en el reactor es 50 cm^3 .

(a) Cuando el catalizador está "nuevo", recién cargado en el reactor, se obtiene una conversión de A igual al 80%. ¿Cuál es el módulo de Thiele y el factor de eficacia del catalizador?

b) Con el uso, la superficie interna del catalizador se va contaminando con productos secundarios y pierde actividad. ¿Cuáles serán el módulo de Thiele, el factor de eficacia y la conversión de A, si el área activa específica a_V de las partículas disminuye a la mitad, y las restantes condiciones de operación no cambian?

(a) La conversión en el TAC está dada por:

$$\xi = \frac{k''' \eta}{\frac{Q}{V_{cat}} + k''' \eta} \rightarrow k''' \eta = \frac{Q}{V_{cat}} \frac{\xi}{1 - \xi} = 2.0 \text{ [1/s]}$$

Combinando las definiciones del módulo de Thiele:

$$K = R \sqrt{\frac{k'''}{\mathcal{D}_{ef}}} \rightarrow k''' = \mathcal{D}_{ef} \frac{K^2}{R^2}$$

y del factor de eficacia:

$$\eta = \frac{3}{K^2} [K \coth(K) - 1]$$

se tiene:

$$k''' \eta = \frac{3\mathcal{D}_{ef}}{R^2} [K \coth(K) - 1]$$

de donde:

$$K \coth(K) = 1 + \frac{k''' \eta R^2}{3 \mathcal{D}_{ef}} = 1.167$$

Resolviendo se encuentra $K = 0.719 \rightarrow \eta = 0.967 \rightarrow k''' = 2.068 \text{ [1/s]}$

(b) Si el área específica activa a_V se reduce a la mitad, la constante cinética $k''' = k'' a_V$ disminuye en la misma proporción:

$$k_2''' = \frac{k'''}{2} = 1.034 \text{ [1/s]}$$

El nuevo módulo de Thiele es:

$$K_2 = R \sqrt{\frac{k_2'''}{\mathcal{D}_{ef}}} = K \sqrt{\frac{k_2'''}{k'''}} = \frac{K}{\sqrt{2}} = 0.508$$

El nuevo factor de eficacia es:

$$\eta_2 = \frac{3}{K_2^2} [K_2 \coth(K_2) - 1] = 0.983$$

y la nueva conversión es:

$$\xi_2 = \frac{k_2''' \eta_2}{\frac{Q}{V_{cat}} + k_2''' \eta_2} = 0.670$$

Nótese que el factor de eficacia **aumenta**, porque al ser más lenta la reacción, la difusión puede mantener una mayor concentración promedio dentro del sólido (el proceso está más controlado por la reacción). Sin embargo, este incremento en η no es suficiente para contrarrestar la disminución de k''' , y el efecto neto es una reducción de la conversión.