TF3261 **PARCIAL No 3** **Sep/dic 2017**

Problema 1

Metanol (A) a 300 K se evapora en un tubo de Stefan de 2.5 cm^2 de sección transversal y 10 cm de altura libre, por sobre el cual circula una corriente equimolar de nitrógeno (B) y dióxido de carbono (C) a 1 atm. La presión de vapor del metanol es 0.190 atm y su densidad en fase líquida es 0.787 g/cm^3. Las difusividades binarias en fase gaseosa son D_{AB} = 0.156, D_{AC} = 0.108, D_{BC} = 0.157 cm^2/s. Resolviendo en forma exacta las ecuaciones de difusión de B y C (suponiendo que son gases incondensables), calcule:
(a) La tasa de evaporación del metanol en mol/h
(b) Las fracciones molares promedio en el gas. Compare con los respectivos promedios aritméticos.

Concentración molar del gas:

$$c = \frac{P}{RT} = 4.062 \cdot 10^{-5}\,\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

Condiciones de borde y determinación:

- Siendo B y C incondensables, su flujo es cero en la interfaz líquido-gas ($z = 0$), y por lo tanto es cero en toda la región de difusión; es decir, el flujo total es solo el de A que se evapora:
$$N_B = 0 \;\;,\;\; N_C = 0$$
- En la interfaz, la fracción molar de A corresponde a equilibrio con el líquido puro:
$$y_{A0} = \frac{P_A^{sat}}{P} = 0.190 \quad (\Rightarrow\ y_{B0} + y_{C0} = 1 - y_{A0} = 0.810)$$
- En la boca del tubo ($z = \delta$), el gas contiene solo B y C en proporción equimolar:
$$y_{B\delta} = 0.5 \;\;,\;\; y_{C\delta} = 0.5 \quad (\Rightarrow\ y_{A\delta} = 0)$$

Estas cinco condiciones determinan completamente el problema. Las composiciones interfaciales de B y C no se pueden especificar de antemano, y deben obtenerse como parte de la solución del problema.

Ecuaciones de difusión de B y C (Maxwell & Stefan):

$$c\frac{dy_B}{dz} = \frac{y_B N_A - y_A N_B}{\mathfrak{D}_{AB}} + \frac{y_B N_C - y_C N_B}{\mathfrak{D}_{BC}}$$
$$c\frac{dy_C}{dz} = \frac{y_C N_A - y_A N_C}{\mathfrak{D}_{AC}} + \frac{y_C N_B - y_B N_C}{\mathfrak{D}_{BC}}$$

(a) Como $N_B = N_C = 0$, no hay interacción difusiva entre B y C, porque ambos están estancados; solo interactúan con A que es el componente móvil. Las ecuaciones de Maxwell & Stefan se simplifican y se pueden integrar en forma exacta:

$$c\frac{dy_B}{dz} = \frac{y_B N_A}{\mathfrak{D}_{AB}} \quad\Rightarrow\quad \frac{dy_B}{y_B} = \frac{N_A}{c\mathfrak{D}_{AB}}dz \quad\Rightarrow\quad \ln\frac{y_{B\delta}}{y_{B0}} = \frac{N_A\delta}{c\mathfrak{D}_{AB}} \quad\Rightarrow\quad y_{B0} = y_{B\delta}exp\left(-\frac{N_A\delta}{c\mathfrak{D}_{AB}}\right)$$
$$c\frac{dy_C}{dz} = \frac{y_C N_A}{\mathfrak{D}_{AC}} \quad\Rightarrow\quad \frac{dy_C}{y_C} = \frac{N_A}{c\mathfrak{D}_{AC}}dz \quad\Rightarrow\quad \ln\frac{y_{C\delta}}{y_{C0}} = \frac{N_A\delta}{c\mathfrak{D}_{AC}} \quad\Rightarrow\quad y_{C0} = y_{C\delta}exp\left(-\frac{N_A\delta}{c\mathfrak{D}_{AC}}\right)$$

Aplicando las condiciones de borde, resulta una ecuación para el flujo N_A:

$$y_{B0} + y_{C0} = y_{B\delta} exp\left(-\frac{N_A \delta}{c\mathfrak{D}_{AB}}\right) + y_{C\delta} exp\left(-\frac{N_A \delta}{c\mathfrak{D}_{AC}}\right) = 1 - y_{A0}$$

$$0.50 exp\left(-\frac{\nu}{0.156}\right) + 0.50 exp\left(-\frac{\nu}{0.108}\right) = 0.810 \quad , \quad \nu \equiv \frac{N_A \delta}{c} \qquad [Ec. 1]$$

Resolviendo se encuentra:

$$\nu = 0.02699 \ \frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{s}}$$

y por lo tanto:

$$N_A = \frac{\nu c}{\delta} = 1.096 \cdot 10^{-7} \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{s}} \quad \Rightarrow \quad Q_A = 3600 N_A A_T = 9.868 \cdot 10^{-4} \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{h}}$$

Esto da también las composiciones de interfaz de B y C, que son los dos sumandos en la Ec. 1:

$$y_{B0} = 0.4206 \quad , \quad y_{C0} = 0.3894$$

(b) Se sabe que para componentes estancados, la concentración promedio correcta es la media logarítmica:

$$\langle y_B \rangle = y_{B,ML} = \frac{y_{B\delta} - y_{B0}}{\ln \frac{y_{B\delta}}{y_{B0}}} = 0.4591 \quad , \quad \langle y_C \rangle = y_{C,ML} = \frac{y_{C\delta} - y_{C0}}{\ln \frac{y_{C\delta}}{y_{C0}}} = 0.4424$$

Lo mismo no vale para el componente móvil, pero su composición promedio sale por diferencia:

$$\langle y_A \rangle = 1 - \langle y_B \rangle - \langle y_C \rangle = 0.0984$$

Por comparación, las composiciones medias aritméticas son:

$$\bar{y}_A = 0.0950 \quad , \quad \bar{y}_B = 0.4603 \quad , \quad \bar{y}_C = 0.4447$$

Como se ve, aunque los perfiles de composición no son lineales, la desviación es relativamente pequeña, y el uso de los promedios aritméticos no causaría gran error.

NOTA: Si la Ec. 1 se resuelve iterativamente, un buen estimado inicial ("semilla") se puede obtener aplicando el concepto de difusividad equivalente. Si las dos difusividades se reemplazan por un valor común, que puede ser su promedio aritmético (0.156+0.108)/2 = 0.132, resulta:

$$exp\left(-\frac{\nu}{0.132}\right) = 0.810 \quad \Rightarrow \quad \nu = 0.02782$$

que está cerca de la solución buscada.

Problema 2

Una mezcla gaseosa de 30% NH_3 (A), 20% N_2 (B) y 50% H_2 (C) en moles a 101.3 kPa y 473 K se pone en contacto con un catalizador sólido, sobre el cual ocurre la disociación $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$. Las difusividades binarias son D_{AB} = 0.515, D_{AC} = 1.755, D_{BC} = 1.620 cm^2/s. Suponiendo difusión molecular a través de una película plana de 1 mm de espesor y reacción muy rápida ("instantánea"), calcule los flujos molares de cada componente y la composición del gas en contacto con la superficie catalítica:

(a) Mediante el método de Wesselingh y Krishna

(b) Mediante el método de difusividades equivalentes

Concentración molar del gas:

$$c = \frac{P}{RT} = 2.576 \cdot 10^{-2} \, \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$$

Condiciones de borde y determinación:

- La estequiometría de la reacción fija las proporciones entre los flujos y los factores beta:

$$N_A : N_B : N_C = (-2) : (+1) : (+3)$$

$$N_A = -2N_B \,, N_C = 3N_B \,, N = N_A + N_B + N_C = 2N_B$$

$$\beta_A = -1 \,, \beta_B = 1/2 \,, \beta_C = 3/2$$

- La composición de bulto es:

$$y_{A0} = 0.30 \,, y_{B0} = 0.20 \,, y_{C0} = 0.5$$

- En la superficie sólida, la fracción molar de A es cero, porque se consume instantáneamente por reacción:

$$y_{A\delta} = 0$$

Esto completa los cinco grados de libertad, de manera que las composiciones de B y C no pueden asignarse a priori, sino deben obtenerse como parte de la solución:

Ecuaciones de Maxwell & Stefan (solo dos independientes):

$$\frac{c}{N}\frac{dy_A}{dz} = \frac{y_A\beta_B - y_B\beta_A}{\mathfrak{D}_{AB}} + \frac{y_A\beta_C - y_C\beta_A}{\mathfrak{D}_{AC}}$$

$$\frac{c}{N}\frac{dy_B}{dz} = \frac{y_B\beta_A - y_A\beta_B}{\mathfrak{D}_{AB}} + \frac{y_B\beta_C - y_C\beta_B}{\mathfrak{D}_{BC}}$$

$$\frac{c}{N}\frac{dy_C}{dz} = \frac{y_C\beta_A - y_A\beta_C}{\mathfrak{D}_{AC}} + \frac{y_C\beta_B - y_B\beta_C}{\mathfrak{D}_{BC}}$$

(a) Método de Wesselingh y Krishna para A & B:

Suponiendo perfiles de composición lineales, se reemplazan las derivadas en el lado izquierdo por diferencias finitas y las composiciones en el lado derecho por sus promedios aritméticos;

$$\frac{y_{A\delta} - y_{A0}}{\nu} = \frac{\bar{y}_A\beta_B - \bar{y}_B\beta_A}{\mathfrak{D}_{AB}} + \frac{\bar{y}_A\beta_C - \bar{y}_C\beta_A}{\mathfrak{D}_{AC}}$$

$$\frac{y_{B\delta} - y_{B0}}{\nu} = \frac{\bar{y}_B\beta_A - \bar{y}_A\beta_B}{\mathfrak{D}_{AB}} + \frac{\bar{y}_B\beta_C - \bar{y}_C\beta_B}{\mathfrak{D}_{BC}}$$

donde $\nu \equiv N\delta/c$ y las composiciones medias son:

$$\bar{y}_A = \frac{0.30 + 0}{2} = 0.15 \,, \bar{y}_B = \frac{0.20 + y_{B\delta}}{2} = 0.10 + \frac{y_{B\delta}}{2} , \bar{y}_C = 1 - \bar{y}_A - \bar{y}_B = 0.75 - \frac{y_{B\delta}}{2}$$

Las incógnitas son $y_{B\delta}$ y ν. Despejando ν de cada ecuación e igualando, se obtiene una ecuación para $y_{B\delta}$:

$$\frac{y_{B\delta}-y_{B0}}{\dfrac{\bar{y}_B\beta_A-\bar{y}_A\beta_B}{\mathfrak{D}_{AB}}+\dfrac{\bar{y}_B\beta_C-\bar{y}_C\beta_B}{\mathfrak{D}_{BC}}}=\frac{y_{A\delta}-y_{A0}}{\dfrac{\bar{y}_A\beta_B-\bar{y}_B\beta_A}{\mathfrak{D}_{AB}}+\dfrac{\bar{y}_A\beta_C-\bar{y}_C\beta_A}{\mathfrak{D}_{AC}}}$$

Esta resulta ser una ecuación cuadrática en $y_{B\delta}$ que se puede resolver analíticamente, aunque a costa de bastante trabajo algebraico. Como alternativa, la solución se puede obtener por iteración. Como los flujos de B y C deben ser negativos (yendo hacia el bulto del gas), cabe esperar que tanto $y_{B\delta} > y_{B0}$ como $y_{C\delta} > y_{C0}$. Suponiendo que la pérdida de composición de A (y_A disminuye de 0.30 en el bulto a 0 en la superficie) se reparte por igual entre B y C, un buen estimado inicial ("semilla") puede ser $y_{B\delta} = 0.20 + 0.30/2 = 0.35$. Iterando se obtiene finalmente:

$$y_{B\delta}=0.35915 \quad\Rightarrow\quad y_{C\delta}=0.64085\,, \nu=-2.628\cdot 10^{-5}\,\frac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{s}}$$

de donde:

$$N_A=6.768\cdot 10^{-4}\,, N_B=-3.384\cdot 10^{-4}\,, N_C=-1.015\cdot 10^{-3}\,\frac{\mathrm{kmol}}{\mathrm{m}^2\cdot\mathrm{s}}$$

Exactamente la misma solución se obtendrá resolviendo las ecuaciones de A y C, o de A y B, porque en el método de Wesselingh y Krishna las ecuaciones de Maxwell & Stefan conservan la dependencia lineal, es decir, de dos cualesquiera de ellas se puede obtener la tercera.

(b) Método de difusividades equivalentes para A & B:

Se escriben las ecuaciones de difusión seudobinaria, sabiendo que este no es un caso de contradifusión equimolar:

$$\frac{c}{N}\frac{dy_A}{dz}=\frac{y_A-\beta_A}{\mathfrak{D}_{AM}} \quad\Rightarrow\quad \nu=\frac{N\delta}{c}=\mathfrak{D}_{AM}\ln\frac{y_{A\delta}-\beta_A}{y_{A0}-\beta_A}$$

$$\frac{c}{N}\frac{dy_B}{dz}=\frac{y_B-\beta_B}{\mathfrak{D}_{BM}} \quad\Rightarrow\quad \nu=\frac{N\delta}{c}=\mathfrak{D}_{BM}\ln\frac{y_{B\delta}-\beta_B}{y_{B0}-\beta_B}$$

y las definiciones de las difusividades equivalentes:

$$\frac{\bar{y}_A-\beta_A}{\mathfrak{D}_{AM}}=\frac{\bar{y}_A\beta_B-\bar{y}_B\beta_A}{\mathfrak{D}_{AB}}+\frac{\bar{y}_A\beta_C-\bar{y}_C\beta_A}{\mathfrak{D}_{AC}}$$

$$\frac{\bar{y}_B-\beta_B}{\mathfrak{D}_{BM}}=\frac{\bar{y}_B\beta_A-\bar{y}_A\beta_B}{\mathfrak{D}_{AB}}+\frac{\bar{y}_B\beta_C-\bar{y}_C\beta_B}{\mathfrak{D}_{BC}}$$

También aquí es posible reducir este sistema a una sola ecuación para la incógnita $y_{B\delta}$. Se eliminan las difusividades equivalentes usando las ecuaciones de difusión:

$$\frac{\bar{y}_A-\beta_A}{\nu}\ln\frac{y_{A\delta}-\beta_A}{y_{A0}-\beta_A}=\frac{\bar{y}_A\beta_B-\bar{y}_B\beta_A}{\mathfrak{D}_{AB}}+\frac{\bar{y}_A\beta_C-\bar{y}_C\beta_A}{\mathfrak{D}_{AC}}$$

$$\frac{\bar{y}_B-\beta_B}{\nu}\ln\frac{y_{B\delta}-\beta_B}{y_{B0}-\beta_B}=\frac{\bar{y}_B\beta_A-\bar{y}_A\beta_B}{\mathfrak{D}_{AB}}+\frac{\bar{y}_B\beta_C-\bar{y}_C\beta_B}{\mathfrak{D}_{BC}}$$

y se igualan las dos expresiones resultantes para ν:

$$\frac{(\bar{y}_B-\beta_B)\ln\dfrac{y_{B\delta}-\beta_B}{y_{B0}-\beta_B}}{\dfrac{\bar{y}_B\beta_A-\bar{y}_A\beta_B}{\mathfrak{D}_{AB}}+\dfrac{\bar{y}_B\beta_C-\bar{y}_C\beta_B}{\mathfrak{D}_{BC}}}=\frac{(\bar{y}_A-\beta_A)\ln\dfrac{y_{A\delta}-\beta_A}{y_{A0}-\beta_A}}{\dfrac{\bar{y}_A\beta_B-\bar{y}_B\beta_A}{\mathfrak{D}_{AB}}+\dfrac{\bar{y}_A\beta_C-\bar{y}_C\beta_A}{\mathfrak{D}_{AC}}}$$

Tal como en (a), se itera comenzando desde $y_{B\delta} = 0.35$. La solución converge a:

$$y_{B\delta}=0.35355 \quad\Rightarrow\quad y_{C\delta}=0.64645\,, \nu=-2.652\cdot 10^{-5}\,\frac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{s}}$$

de donde:

$$N_A = 6.830 \cdot 10^{-4}\,, N_B = -3.415 \cdot 10^{-4}\,, N_C = -1.024 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

NOTA: Con este método, la solución depende del par de ecuaciones de difusión elegidas. Con A y C los resultados son:

$$y_{B\delta} = 0.35862 \quad \Rightarrow \quad y_{C\delta} = 0.64138\,, \nu = -2.643 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

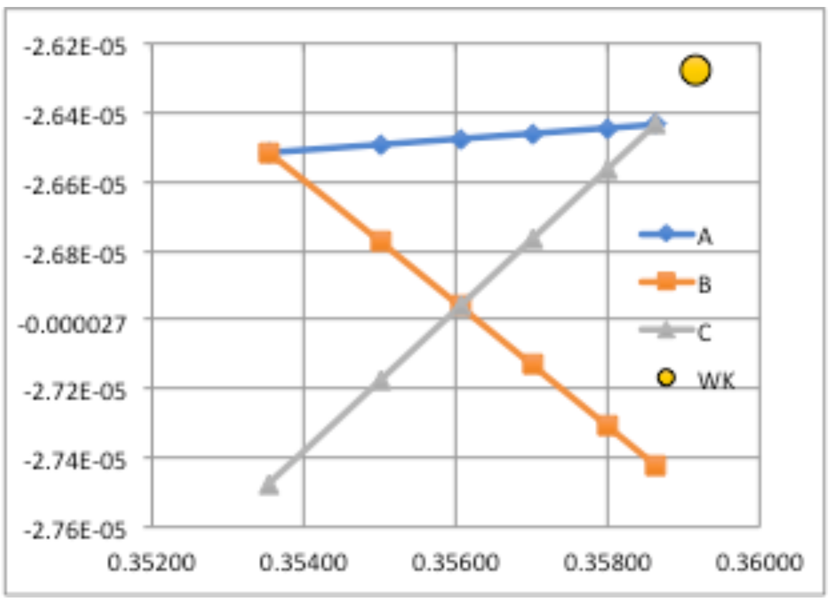
$$N_A = 6.809 \cdot 10^{-4}\,, N_B = -3.405 \cdot 10^{-4}\,, N_C = -1.021 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

y con B y C son:

$$y_{B\delta} = 0.35605 \quad \Rightarrow \quad y_{C\delta} = 0.64395\,, \nu = -2.696 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$N_A = 6.945 \cdot 10^{-4}\,, N_B = -3.472 \cdot 10^{-4}\,, N_C = -1.042 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

La gráfica compara las soluciones obtenidas con ambos métodos.



COF
09.12.17