

INGENIERIA de la CINETICA QUIMICA .
HOJA 5 PROBLEMAS de DIFUSION EXTERNA

1.- La oxidación catalítica de p-xileno (para obtener ácido tereftálico, empleado en la fabricación de PET) se ha llevado a cabo en un reactor agitado, a presión y temperatura constantes. Se ha saturado el xileno en oxígeno a diversas presiones y se ha determinado el oxígeno consumido a distintas velocidades de agitación. Se han obtenido los datos de la tabla (W es la masa de catalizador).

<i>velocidad de agitación rpm</i>	<i>(-R_{O2}).W</i>			
	<i>P O₂ 1,2 atm</i>	<i>1,6 atm</i>	<i>2,0 atm</i>	<i>3,0 atm</i>
400	17	31	50	105
800	20	50	80	205
1200	21	50	80	208
1600	21	51	81	207

Durante la reacción no se forman productos gaseosos. ¿Qué puede decirse sobre la transferencia de materia líquido sólido y sobre la cinética de esta reacción? Considerar que el xileno está en gran exceso.

2.- Usando la ecuación:

$$D_{12} = \frac{0'001858 \cdot T^{3/2} \cdot [(M_1 + M_2) / M_1 M_2]^{1/2}}{P \cdot \sigma_{12}^2 \cdot \Omega_D}$$

estimar el coeficiente de difusión de tofeno en hidrógeno, a 660 K y 30 atm.

3.- Las velocidades de reacción de la tabla corresponden a dos grados de conversión de SO₂ a SO₃:

X _{SO2}	r (mol-lb/lb-cat.h)	P _{SO2} (atm.)	P _{SO3} (atm.)	P _{O2} (atm.)
0,1	0,0956	0,0603	0,0067	0,201
0,6	0,0189	0,0273	0,0409	0,187

El reactor es un lecho fijo de porosidad 0'323, con partículas esféricas de 0'0128 ft de diámetro. A través del lecho pasan los gases a una velocidad másica de 147 lb/h.ft² y una presión de 790 mm Hg. La temperatura es de 480°C, la composición inicial de la mezcla de reacción es de 6'42 % moles de SO₂ y 93'58 % moles de aire. La superficie externa del catalizador es de 5'12 ft²/lb. Determinar la diferencia de concentración de SO₂ entre la corriente de gas y la superficie del catalizador.

Datos: $\mu_m(480^\circ\text{C}) = 0'09 \text{ lb/h.ft}$ $D_{\text{SO}_2\text{-aire}} = 1'10 \text{ ft}^2/\text{h}$ $S_{\text{ext}}/W_{\text{cat}} = 5'12 \text{ ft}^2 / \text{lb}$

4.- La descomposición de un compuesto gaseoso A para dar R (también gas), empleando un catalizador sólido, sigue una cinética potencial de orden 1. La reacción se ha llevado a cabo en un reactor de lecho fijo, en condiciones diferenciales, y alimentando A diluido en un gas inerte (N₂) a una temperatura de 300 K y a presión de 708 mm de Hg. Se han realizado experimentos a diversas velocidades del gas en el reactor, obteniendo los valores de velocidad observada que figuran en la tabla.

- a) Analizando dicha tabla ¿Existen limitaciones a la difusión externa? En caso afirmativo calcular el coeficiente de transferencia de materia, K_c , y la diferencia de concentración de A entre el seno del fluido y la superficie del sólido.
- b) Para los experimentos que figuran en la tabla, estimar los coeficientes de transferencia de materia, K_c , utilizando las correlaciones abajo propuestas, y calcular a partir de éstos el gradiente de concentración de A en la película externa. Comparar con los resultados experimentales del apartado anterior.

DATOS: $P_{A0}=100$ mm Hg; $M_{\text{gas}}=29$ g/mol; $D_{AN}=0,88$ cm²/s
 $\mu_{300\text{K}}=2,06 \cdot 10^{-4}$ g/cm.s $\varepsilon_L=0,45$ $\rho_p=1$ g/cm³ $d_{\text{particula}}=1$ cm

Exp.	v_g cm/s	$r_{\text{obs}} \cdot 10^5$ mol/g.s
1	2	6,66
2	12	8,00
3	25	8,55
4	80	10,10
5	120	10,00

Correlaciones propuestas para lechos de relleno en fase gas:

- i) $Sh = 2 + 1,1 Re_p^{0,6} Sc^{1/3}$ para $3 < Re_p < 3000$
 ii) $\varepsilon_L \cdot J_D = 0,357 Re_p^{-0,359}$ para $3 < Re_p < 900$
 iii) $\varepsilon_L \cdot J_D = 0,765 Re_p^{-0,82} + 0,365 Re_p^{-0,386}$ $Re > 10$ gases ó $> 0,01$ en líquidos

$$Re_p = u_g d_p \rho / \mu \quad Sc = \mu / (\rho D_{AN}) \quad Sh = K_c d_p / D_{AN} \quad J_D = Sh / (Sc^{0,33} Re_p) \quad d_p = (\text{Area externa} / \pi)^{1/2}$$

- 5.- La hidracina (H_2N-NH_2) se descompone mediante catalizadores de iridio soportado en alúmina y usa como propulsor en vuelos espaciales de larga duración. las condiciones de reacción: composición del gas: 98% de helio + 2% hidracina, $T=750$ K
 ¿cuál sería la velocidad de reacción, expresada en fracción molar, si controlase completamente la difusión externa?

datos: $D_{AB}(298\text{K})=0,69 \cdot 10^{-4}$ m²/s (A=hidracina, B=helio)
 viscosidad cinemática a 750 K = $4,5 \cdot 10^{-4}$ m²/s
 porosidad del lecho: 30%
 catalizador: cilindros de 0,5 cm de altura y 0,25 cm de diámetro
 velocidad lineal de los gases a 750 K = 15m /s

- 6.- Se lleva acabo una reacción catalítica $A \rightarrow P_{\text{tos}}$ en fase líquida, que sigue una cinética de segundo orden. Se conoce la constante cinética en función de la temperatura, $k = \exp(11,0 - 3626/T)$ L²/g.min.mol. Se han realizado dos experimentos en un reactor cesta, y se han obtenido los resultados de la Tabla.

T (K)	C_A salida mol/L	r (mol/g min)
350	2,5	2,7
400	2,2	3,4

Se quiere hacer un experimento a 375 K, con una concentración de A a la entrada del reactor de 2 mol/L y un W/Q de 2 g.min/L. ¿Qué caída de concentración cabe esperar en la película externa? (suponer que en todos los experimentos no hay gradientes internos y que el calor de reacción es despreciable).

- 7.- Se lleva a cabo la isomerización catalizada de A, $A \rightleftharpoons B$, que sigue una cinética reversible elemental. Si la reacción es tan rápida que controla el transporte externo de materia, demostrar que la velocidad de reacción puede expresarse en función de las concentraciones en el fluido como:

$$r = \frac{k_B(C_A - C_B/K)}{1/K + k_B/k_A}$$

siendo K la constante de equilibrio, y k_A y k_B los coeficientes de transporte para los compuestos A y B respectivamente.

- 8.- Con los datos del problema 3, suponiendo que la temperatura se ha medido en el seno del fluido ¿qué error se ha cometido?

$$(-\Delta H_R) = 23.000 \text{ cal/mol-g, a } 480 \text{ }^\circ\text{C} \quad E_a = 20 \text{ kcal/mol-g}$$

- 9.- Una reacción $A \rightarrow \text{Productos}$, catalizada por un sólido en fase gas es de 2º orden. En las siguientes condiciones $P=1 \text{ atm.}$, $T_F=215 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{AF}=10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ se ha observado una $r = 2.10^{-6} \text{ mol/g.s}$. las partículas de catalizador son esféricas, de 3 cm de diámetro y 2 g/cm^3 de densidad aparente.

- a) ¿Cuánto vale la K química, supuesto que toda la partícula está en condiciones de superficie? La resistencia a la transferencia de materia en la película externa ¿es importante? Se ha estimado que $K_c=1 \text{ cm/s}$

- b) Utilizando la ecuación aproximada

$$\Delta T = \frac{0.7(-\Delta H_R)}{\rho_m C_{p_m}} \Delta C$$

¿Cuánto vale la diferencia de temperatura entre fluido y superficie? ¿la reacción es endo o exotérmica? Justificar la respuesta.

$$\text{DATOS: } (-\Delta H_R)=10.000 \text{ cal/mol} \quad C_{pm}=0.8 \text{ cal/mol.g} \quad M=40 \text{ g/molg}$$

- 10.- La reacción $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ se lleva a cabo en un catalizador de Pt sobre Alúmina a temperaturas bajas. La ecuación cinética de la reacción es:

$$r(\text{mol}_{O_2} / \text{g}_{cat} \cdot \text{s}) = 0.327 \cdot \exp(-5230 / RT) * P_{O_2}^{0.804} \text{ con T en K y P en atm.}$$

Calcular la velocidad en un punto del reactor donde las condiciones en el fluido son:

$$T^f=373 \text{ K, } P_{\text{Total}}=1 \text{ atm, } P_{O_2}=0,060 \text{ bar, } P_{H_2}=0,94 \text{ bar.}$$

¿Se pueden despreciar las resistencias externas a la transferencia de materia y calor?

Datos:

$d_p=1.86 \text{ cm}$, $\rho_p=0,73 \text{ g/cm}^3$, Flujo másico $G=250 \text{ lb/h.pie}^2$; $D_{O_2-H_2}=1.15 \text{ cm}^2/\text{s}$. Las propiedades de la mezcla gaseosa son prácticamente las del H_2 . El calor de reacción se puede estimar a 100°C . Suponer que no hay gradientes internos de temperatura y composición.

11.- En un reactor tipo cesta se efectúa la reacción $A \rightarrow R$ en fase gas catalizada por un sólido y con cinética de primer orden. Se obtienen tres series de datos experimentales (alimentando siempre una corriente de A puro a 1 atm):

EXP	u(r.p.m.)	Wcat. (g)	T (°C)	Q _o (L/s)	X _A sal
1	1200	15	250	0,5	0,64
2	1200	25	200	0,5	0,39
3	75	15	250	0,5	0,35

En un reactor tipo cesta la velocidad puede calcularse como

$$r_{obs} = \frac{X_A}{W / F_{A0}}$$

Para la velocidad de agitación de 1200 rpm y 200 °C se puede despreciar el control de la difusión externa. Para la velocidad de 75 rpm se ha estimado un coeficiente de transferencia de materia de 0'026 L/g.s

Calcúlese la constante cinética (suponiendo que en ningún caso hay control de la difusión interna), el gradiente de concentración de A en la película externa del experimento 3, y analizar si existe resistencia a la difusión externa en el experimento 1. (La entalpía de reacción es lo suficientemente baja para considerar despreciable el gradiente externo de temperatura)

12.- Se considera realizar la hidrogenación de etileno en laboratorio con una mezcla equimolecular etileno-hidrógeno a 300 K y 1 atm. ¿Son estas condiciones adecuadas? Proponga otro valor de la mezcla de reacción si el aumento de temperatura entre la superficie y el fluido no debe superar los 50°C

Datos: $(-\Delta H_r) = 32700$ cal/mol, C_p promedio = 0,6 cal/gK

Los ejercicios propuestos a los alumnos son el 5, 10, 11 y 12