INGENIERIA de la CINETICA QUIMICA HOJA 6

PROBLEMAS de DIFUSION INTERNA

- 1.- Una determinada reacción de primer orden en fase gaseosa, cuando la resistencia a la difusión en los poros es despreciable, transcurre de forma que: $r = 10^{-6}$ mol/s.cm³ cat para $C_A = 10^{-5}$ mol/cm³; a 1 atm. y 400°C.
 - Calcular el tamaño de las partículas de catalizador que debe emplearse para estar seguros de que el efecto de la resistencia en los poros no tiene influencia en la velocidad del proceso, si $D_e=10^{-3}~\text{cm}^2/\text{s}$.
- 2.- Partiendo de una concentración inicial de A de 1'22.10⁻⁵ molg/cm³, a 1 atm. y 500°C, se ha medido la velocidad de la reacción $A \rightarrow R$, de primer orden, encontrándose que cuando X_A = 0'5, operando a 1 atm. y 500°C, r = 3'86.10⁻⁵ molg/s.cm³ cat.
 - Determínese el factor de efectividad, si $D_e = 8.10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s y } L = 0'03 \text{ cm.}$ (suponer placa plana)
- 3.- Se estudia una reacción catalizada por un sólido, A --> R, en un reactor tipo cesta. Se realizan cinco experimentos, poniendo siempre 100 g de catalizador y utilizando una temperatura de 227°C. Los resultados que se obtienen son los de la Tabla.

Exper.	CONDICIONES de OPERACION					
	q (cm ³ /s)	P _{Ao} (atm)	d _p (mm)	X _A salida		
1	500	0,50	0,2	0,33		
2	500	0,75	0,5	0,33		
3	500	0,50	1,0	0,31		
4	250	1,00	2,0	0,26		
5	250	1,00	5,0	0,08		

¿En que experimentos la resistencia a la difusión interna es importante?

¿Cuanto vale el factor de efectividad en cada experimento?

Supóngase una cinética de orden uno.

La densidad del lecho catalítico es ρ_L = 0.65 g/cm³

4.- La reacción $A+B \to Prod$. es catalizada por un sólido. Las propiedades del catalizador son: $d_p=2$ cm $\rho_p=2$ g/cm³ $\epsilon_p=0,4$ $\tau=2,5$

La temperatura y la concentración de A y B en el exterior de la partícula son: $600 \text{ K y } 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$. La reacción es de segundo orden, con $K=2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^6/\text{g cat·mol·min}$, a 600 K. Los valores de los coeficientes de difusión molecular son: $D_{AB}=D_{BA}=5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s y los de Knudsen:}$ $D_{Ak}=D_{Bk}=1,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$.

¿Cuanto vale el coeficiente de difusión efectivo?

¿Y el factor de efectividad?

5.- Se lleva a cabo la reacción A → R, catalizada por un sólido, en un reactor de lecho fijo de 4 cm de diámetro. Se sabe que la reacción es de orden 1. Los resultados obtenidos en cuatro experimentos, todos ellos a la misma temperatura, son los siguientes:

r (mol/g cat·s)	1,27·10 ⁻⁵	2,10·10 ⁻⁵	1,59·10 ⁻⁵	0,65·10 ⁻⁵
C (mol/cm ³)	5·10 ⁻⁵	10·10 ⁻⁵	10·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁵
Q (cm ³ /s)	10	5	2	1

¿Influyen las etapas de difusión externa e interna?

¿Cuánto vale la constante específica de velocidad de la etapa química?

¿Cuanto valdría la k efectiva calculada a partir de los datos de la tabla?

$$\begin{array}{ccc} \text{Datos:} & \underline{\text{Gas}} & \underline{\text{Catalizador}} \\ & \rho_g = 10^{\text{-3}} \text{ g/cm}^3 & \rho_p = 2 \text{ g/cm}^3 & d_p = 1 \text{ cm} \\ & \mu_g = 10^{\text{-5}} \text{ g/cm.s} & \epsilon_p = 0,5 \\ & D_g = 10^{\text{-2}} \text{cm}^2/\text{s} & \tau = 2 \end{array}$$

Ecuaciones de posible utilidad:

$$\begin{split} D_e &= \epsilon \cdot D_g / \tau & Sh = 2 + 1, 1 \cdot Re_p^{~0,6} \cdot ~Sc^{1/3} \\ Sh &= k_c \cdot d_p / ~D_g & Re_p &= u \cdot d_p \cdot \rho / \mu & Sc &= \mu / \rho \cdot D_g \end{split}$$

6.- La reacción de primer orden A→R se ha llevado a cabo con dos tamaños de partículas, encontrando los resultados de la tabla

Rp (m)	$r_{\rm obs}$ (mol/g s) 10^5		
0,01	3		
0,001	15		
0,0005	15		

Estimar el modulo de thiele y el factor de efectividad de cada partícula. ¿Cuál deberíe ser el tamaño máximo de partícula para eliminar completamente la difusión interna?

7.- Se lleva acabo una reacción en fase gas, catalizada por un sólido, $2A \longrightarrow C + D$, que sigue una cinética elemental. Para una presión parcial de A a la entrada al reactor de 0,2 atm. y una temperatura del fluido de 273 K calcular si son importantes los gradientes de concentración externos e internos para $X_A = 0$, 0'3, 0'5, 0'7. Comentar la influencia de la presión del fluido.

Datos: k_v =1,5 10^5 D_e = 10^{-3} cm 3 /s, siendo k_v la constante cinética referida a volumen de partícula. R_p =0,1 cm, $k_c a_m$ =35 s $^{-1}$

8.- La velocidad de una reacción catalizada por un sólido, con una cinéitica irreversible de segundo orden, puede estar controlada por la transferencia externa e interna de materia, y por la reacción química (el calor de reacción es despreciable). La velocidad observada de desaparición de A puede escribirse como:

$$(-R_A)_{obs} = k_c a_m (C_A^F - C_A^s) = 1500 \eta (C_A^S)^2$$
 en mol/s cm³ catalizador

Se conocen los siguientes datos: dp=0,8 cm D_e =0,013 cm²/s u_i =100 cm/s Sc=2,5 Re=10. Calcular los gradients externos e internos para una concentración en el fluido de 0,01 mol/cm^3

9.- Estimar el factor de efectividad en la deshidrogenación de ciclohexano a 25 atm. y 450°C. La reacción es irreversible. La composición es tal que Y_{H2}/Y_{Cx} es 4/1.

 $\begin{aligned} \text{Datos: } (-\Delta H_R) &= -52500 \text{ cal/mol}; \quad E_a = 53.000 \text{ cal/mol}; \quad D_e = 16.10^{\text{-}3} \text{ cm}^2\text{/s}; \\ K_e &= 5\text{'}3.10^{\text{-}4} \text{ cal/s.cm.}^\circ\text{C}; \quad h = 2. \end{aligned}$

10.- Determinar el factor de efectividad para una partícula esférica en la que tiene lugar una reacción de isomerización que sigue una cinética de primer orden.

Datos: d_p =0,005 m (- ΔH_R)= - 800000 J/mol D_e = $8 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ C_{As} =0,01 kmol/m³ T_s =400 K

 $E_a = 120000 \text{ J/mol}$ $K_e = 0.004 \text{ J/msK}$

k_s (constante cinética referida a superficie externa)=0,1 m/s (400K)

11.- La cinética de la reacción $A \rightarrow R$, catalizada por un sólido, es de primer orden, obteniéndose para la constante de velocidad, k, los siguientes valores:

k (1/s)	1'8	267	7490	
T (K)	400	500	600	

¿Cuánto vale el factor de efectividad al experimentar con partículas esféricas de 1 cm de diámetro, a las tres temperaturas anteriores?

¿Con qué tamaño máximo de partícula debe haberse deducido la ecuación cinética para que sea correcta?

12.- Se lleva a cabo una reacción en fase gas catalizada por un sólido en las siguientes condiciones: C_A^F=5 10⁻⁵ mol cm⁻³ y T^F=700 K. Las partículas tienen una conductividad efectiva muy elevada. Calcular la concentración, temperatura y velocidad de reacción en superficie. (la cinética de reacción es irreversible y de segundo orden)

Datos: $k_c a_m = 2,25 \text{ s}^{-1} \rho_g = 0,0009 \text{ mol/cm}^3 C_p = 7,5 \text{ cal/mol K} h = 0,01 \text{ cal/cm}^2 \text{ s K} D_e = 6,25 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$

 $k_v\!\!=\!\!exp(20,\!7\text{-}10500/T)\;cm^6\!/mol\;s\;cm^3\;catalizador. \ \ (-\Delta H_R)\!\!=\!\!-50000\;cal/mol \quad R_p\!\!=\!\!0,\!5\;cm\;(esferas)$

13.- Para una reacción: $A \rightarrow R + S$, de ecuación cinética formal:

$$r = \frac{K_1 P_A^2}{\left(1 + K_2 P_A\right)^2}$$

siendo:

$$K_1 = 8'14.10^{27} \exp[-\frac{38834}{T}] \pmod{g.h.bar^2}$$

 $K_2 = 3'41.10^{15} \exp[-\frac{21046}{T}] \pmod{g.h.bar^{-1}}$

Se ha obtenido, en un experimento realizado a 586 K., P=1 atm., $y_A = 0'31$ y $d_p=0'26$ cm, una velocidad de reacción de $1'20.10^{-6}$ mol/g.s. Analizar la resistencia a la difusión interna. Calcular los perfiles de concentración en el interior de las partículas.

Datos: $\rho_p = 2'37 \text{ g/cm}^3$; $\epsilon_p = 0'6$; a = 12'5 Å; $\tau = 7$.

 $(-\Delta H_R) = -13.000 \text{ cal/mol A}; K_e = 0'0014 \text{ cal/cm.s.K}$

No existen diferencias de concentración ni temperatura entre el fluido y la superficie del catalizador.

14.- Se ha estudiado la reacción A \rightarrow R, de primer orden, encontrándose que la velocidad de reacción medida es 10^5 mol/h.m³ cat, para $C_A = 20$ mol/m³ (a 1 atm. y 336°C).

Determinar la resistencia al transporte de materia en la interfase, la resistencia a la difusión en los poros, y los posibles efectos térmicos que afectan a la reacción.

Datos: $d_p = 2'4 \text{ mm}$; $D_e = 0'5 \text{ cm}^2/\text{h}$; $K_e = 0'4 \text{ Kcal/h.m.K}$

 $h = 40 \text{ Kcal/h.m}^2.\text{K}; k_c = 300 \text{ m/h}; (-\Delta H_R) = 40 \text{ Kcal/mol A}.$

15.- Para la reacción $H_2 + 1/2$ $O_2 \rightarrow H_2O$ se han obtenido resultados experimentales con un catalizador de Pt impregnado en Al_2O_3 de 1'86 cm de diámetro.

Los datos son: $T_{gas} = 90$ °C; $T_{sup.} = 101$ °C; $T_{centro} = 148$ °C

 $y_{O2F} = 0.05257;$ P = 1 atm.

 $\rho_p = 0'0602 \text{ g/cm}^3$; $(-\Delta H_R) = 115.400 \text{ cal/mol O}_2$

 $(-R_{O2})$ obs = 2'49.10⁻⁵ (molg O₂/g cat.s)

 $D_e = 0'166 \text{ cm}^2/\text{s}; K_e = 6'2.10^{-4} \text{ cal/cm.s.}^{\circ}\text{C}$

 $C_p = 0'20 \text{ cal } / \text{ g K}$

La velocidad de la etapa química, con partículas pequeñas, se encontró que sigue la ecuación:

 $-R_{O2} = 0'327 P_{O2}^{0'8} exp(-5230/RT) (molg/g.s)$

¿Son importantes los gradientes internos?

16.- Una reacción de primer orden, A →R, se lleva a cabo en fase gas catalizada por un sólido, alimentado A puro. Se desea saber si, en las condiciones de operación, las transferencias de materia y calor en la inter y la intrafase influyen en la velocidad del proceso.

Datos:

 $D_{AR} = 2'8.10^{-5} \text{ m}_2/\text{s}$ $\mu_A = 3'7.10^{-5} \text{ Kg/m.s}$ $M_A = 100 \text{ g/molg}$

 $d_p = 4.10\text{-}3 \text{ m(esferas)} \qquad \qquad \epsilon_p = 0\text{'}5 \qquad \qquad \tau = 4$

 $Cp_A = 0'25 \text{ cal/g.}^{\circ}C$ $K_e = 0'2 \text{ cal/s.m.K}$

Condiciones de operación: $P_o = 1$ atm. $T_o = 700 \text{ K}$ $u_o = 0'1 \text{ m/s}$

En dichas condiciones: $k = 0.5 \text{ s}^{-1}$ $(-\Delta H_R) = -20 \text{ Kcal/mol (Endotérmica)}$

- a) ¿Cuánto vale C_A en la interfase?
- b) ¿Y, aproximadamente, T_S?

- c) Si la difusión interna es molecular, ¿Cuánto vale el factor de efectividad?
- d) Si es de tipo Knudsen, y el coeficiente de difusión es 100 veces menor, ¿Cuánto vale η?
- e) Cuál es la máxima diferencia de T esperable en la partícula de catalizador?
- 17.- Una reacción química en fase gas, de estequiometría A →R, es catalizada por un sólido. Se desea saber si los transportes de materia y calor en la inter e intrafase influyen en la velocidad del proceso, en las siguientes condiciones de operación:

$$\begin{array}{ll} \underline{Gas} & \underline{Catalizador} \\ D_{AR} = 2.2 \ 10^{-1} \ cm^2/s & \tau = 8 \\ \mu_A = 4.3 \ 10^{-4} \ g/cm.s & \epsilon_p = 0.5 \\ M_A = 100 \ g/molg & d_p = 0.3 \ cm \ (esferas) \\ C_{pA} = 0.25 \ cal/^{\circ}C \cdot g & K_e = 10^{-3} \ cal/cm \cdot s \cdot ^{\circ}C \end{array}$$

Ec. Cinética : $r = k \cdot C_A$; $k = 0.5 \text{ s}^{-1}$

Calor de reacción: $(-\Delta H_R)=30.000$ cal /mol (Exot)

Alimentación de A puro en las siguientes condiciones:

$$P_0 = 1 \text{ atm}$$
 $T_0 = 600 \text{ K}$ $u_0 = 10 \text{ cm/s}$

- a) ¿Cuánto vale CA en la interfase?
- b) ¿Cuánto vale aproximadamente T_s?
- c) Si el radio de poro es de 300 Å, ¿cuánto vale el factor de efectividad?
- d) Si el radio de poro es de 30 Å, ¿cuánto vale ahora η?
- e) ¿Cual es la máxima diferencia de temperatura esperable en la partícula de catalizador?
- 18.- Determinar si son esperables diferencias de composición y temperatura, en la interfase y en el interior de la partícula de catalizador, en una reacción catalizada por un sólido poroso en las siguientes condiciones:

$$\begin{split} \text{Reacci\'on: } r = k \cdot {C_A}^2 & \text{(-}\Delta H_R) \text{=} 12000 \text{ cal/mol} \\ r_{observada} \text{=} \ 2 \cdot 10^{\text{-}6} \text{ mol/g} \cdot \text{s} & \text{a t=} 400 \text{ K, P}_A \text{=} \ 0\text{,5 atm} \end{split}$$

Ecuaciones de posible utilidad:

$$\begin{split} Sh &= 2 + 1, 1 \cdot Re_p^{~0,6} \cdot ~Sc^{1/3} \\ Nu &= 2 + 1, 1 \cdot Pr^{1/3} \cdot ~Re_p^{~0,6} \\ Sh &= k_c \cdot d_p / D_g ~~Re_p = u \cdot d_p \cdot \rho / \mu & Sc &= \mu / \rho \cdot D_g \\ Nu &= h \cdot d_p / K_t ~~Pr = \mu \cdot C_p / K_t & a_m &= 3 / R_p \end{split}$$

$$\begin{split} & \varphi = R_p/3 \cdot [(n+1)/2 \cdot (k \cdot {C_A}^{n-1} \cdot \rho_p)/D_e \,]^{0,5} \\ & We = (n+1)/2 \cdot (r_{obs} \cdot L^2 \cdot \rho_p)/(D_e \cdot {C_A}^s) \\ & \Delta T = (-\Delta H_R) \cdot C_A \cdot D_e/Ke \end{split}$$

Los ejercicios propuestos a los alumnos son el 6, 7, 8, 10, 17 y 18