

TEMA 9. REACCIONES HETEROGÉNEAS NO CATALÍTICAS

CONSIDERACIONES PRELIMINARES

Las **reacciones heterogéneas no catalíticas** constituyen un conjunto elevado de reacciones **multifásicas**:

gas-líquido

gas-sólido

sólido-sólido

líquido-líquido (inmiscibles)

líquido-sólido

Comparten una
característica común



la transferencia de materia
entre fases

Tiene que existir un **flujo de un componente hacia el otro** y la **reacción ocurre en la zona donde coexisten** (en la interfase o en el interior de una de las fases)

Son **reacciones más lentas que las reacciones homogéneas**, ya que suelen estar controladas por la transferencia de materia

Base del estudio: reacciones SÓLIDO-FLUIDO (gas)

CONSIDERACIONES PRELIMINARES

CLASIFICACIÓN DE LAS REACCIONES SÓLIDO-GAS

- Reacciones en las que las partículas sólidas no experimentan un cambio de tamaño

Reacciones que dan origen a productos sólidos

Reacciones con una concentración elevada de sólidos inertes

EJEMPLOS

Tostación de sulfuros metálicos



Obtención de metales



Nitrogenación



Combustión de coque en la regeneración de catalizadores



CONSIDERACIONES PRELIMINARES

CLASIFICACIÓN DE LAS REACCIONES SÓLIDO-GAS

- Reacciones en las que las partículas sólidas cambian de tamaño
 - Reacciones que conducen a la formación de productos gaseosos (tamaño de partícula decreciente)
 - Reacciones que conducen a la formación de un producto sólido (tamaño de partícula creciente)

EJEMPLOS

Combustión de materiales sólidos



Obtención de gas de síntesis



Polimerización de etileno sobre catalizadores de Cr/SiO₂

CONSIDERACIONES PRELIMINARES

ESTEQUIOMETRÍA GENERAL DE LAS REACCIONES SÓLIDO-GAS



Conversión
Velocidad de reacción

se expresan con relación al reactivo sólido (B)

CENIZAS

impurezas o inertes presentes en el reactivo sólido B
producto sólido S

ETAPAS DEL MECANISMO

- Importancia de las **etapas de transferencia de materia** de los reactivos y los productos entre la corriente fluida y el sólido
- Similitud con el **mecanismo de reacción de reacción heterogénea catalítica**
- La velocidad global del proceso vendrá determinada por la etapa del mecanismo más lenta (**etapa controlante**)

CONSIDERACIONES PRELIMINARES

ETAPAS DEL MECANISMO

1. Difusión de los reactivos en la capa límite externa hasta la superficie externa de la partícula
2. Difusión de los reactivos en el interior de la partícula a través de la capa de productos sólidos (ceniza)
3. Difusión de los reactivos en el interior de la partícula en la zona de reactivos sólidos
4. Reacción química
5. Difusión de los productos en el interior de la partícula en la zona de reactivos sólidos no reaccionados
6. Difusión de los productos en el interior de la partícula a través de la capa de productos sólidos (cenizas)
7. Difusión externa de los productos hasta la fase gas

En función de la reacción considerada algunas etapas no tienen sentido

Reacciones con consumo de reactivo y sin cenizas

~~ETAPAS 2 y 6~~

Reacciones sin productos gaseosos

~~ETAPAS 5, 6 Y 7~~

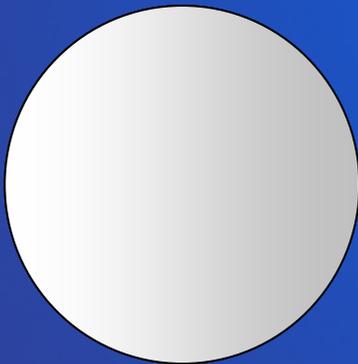
CONSIDERACIONES PRELIMINARES

TIPOS DE COMPORTAMIENTO DE PARTÍCULAS REACTANTES SÓLIDAS

PARTÍCULAS DE TAMAÑO CONSTANTE

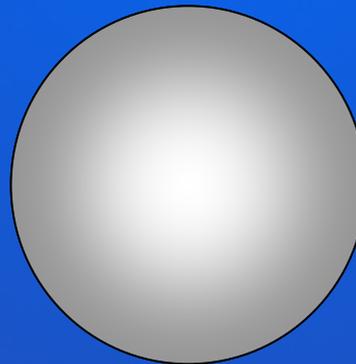
Modelo de núcleo sin reaccionar
Modelo homogéneo

Partícula inicial
que no ha
reaccionado



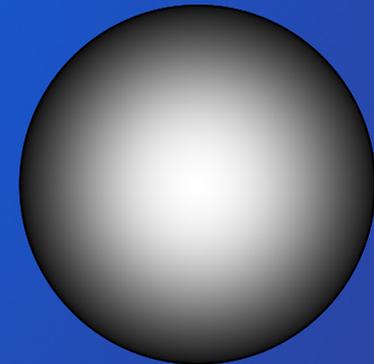
Tiempo →

Partícula inicial
que ha reaccionado
parcialmente



Tiempo →

Partícula inicial
que ha reaccionado
completamente



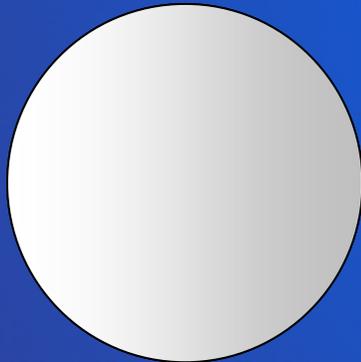
CONSIDERACIONES PRELIMINARES

TIPOS DE COMPORTAMIENTO DE PARTÍCULAS REACTANTES SÓLIDAS

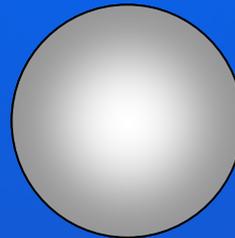
PARTÍCULAS DE TAMAÑO DECRECIENTE

Modelo general

Partícula inicial
que no ha
reaccionado



Tiempo →



Tiempo →



La partícula disminuye
de tamaño con el tiempo
y finalmente desaparece

La disminución de tamaño
se debe a que se forman
cenizas no adherentes o
productos gaseosos

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO CONSTANTE

MODELO DE NÚCLEO SIN REACCIONAR (NÚCLEO DECRECIENTE)

- La **reacción** se produce exclusivamente en la **superficie de contacto** entre el reactivo gas A y el reactivo sólido B
- **Aparición de una zona periférica consumida** (cenizas) **alrededor de un núcleo sin reaccionar cuyo tamaño R_c** , disminuye con el tiempo
- La **difusividad de A en el interior del sólido B es despreciable** porque:

El sólido B no es poroso

El reactivo A que llega al exterior del núcleo de R_c reacciona rápidamente

$$0 \leq r \leq R_c(t)$$

$$C_B = C_{B_0}$$

$$C_A = 0$$

$$R_c(t) \leq r \leq R$$

$$C_B = 0$$

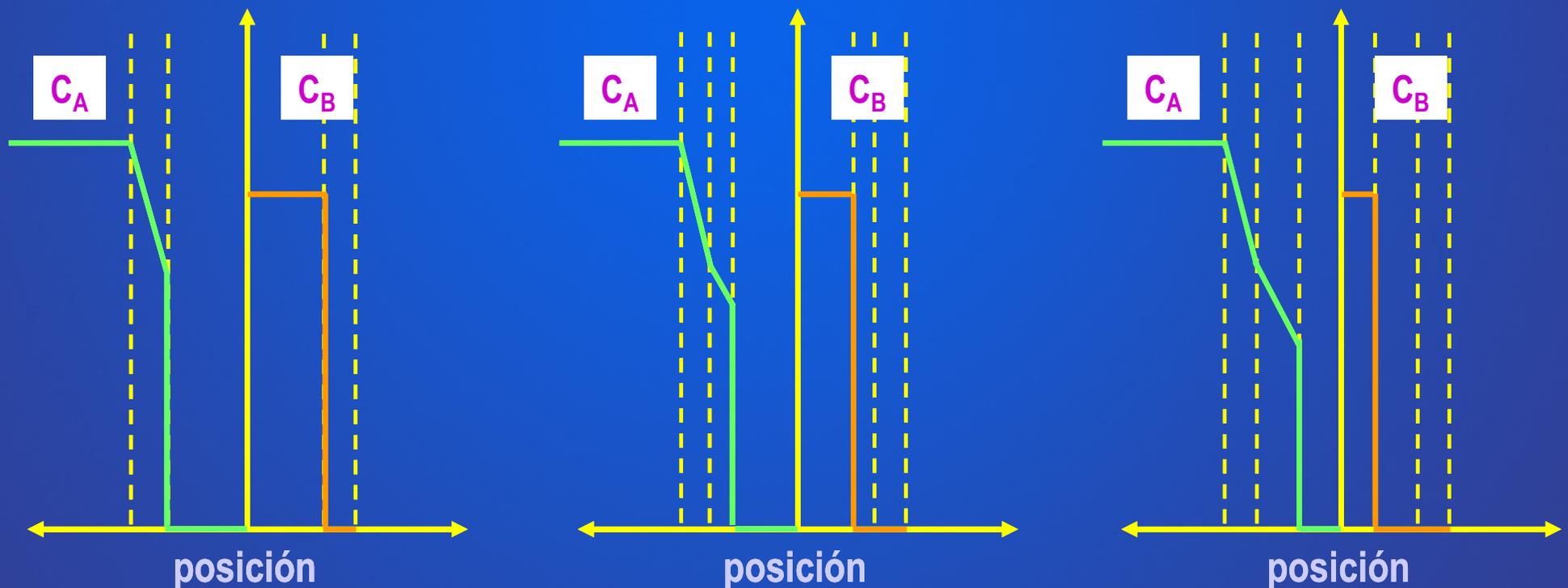
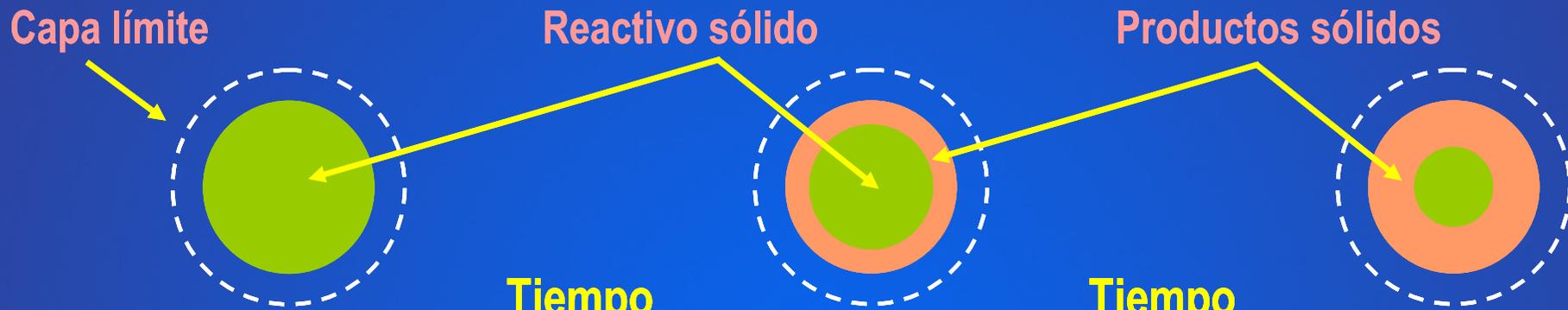
$$C_A = f(\text{etapa controlante})$$



difusión externa
difusión en el interior de la capa de cenizas
reacción química

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO CONSTANTE

MODELO DE NÚCLEO SIN REACCIONAR (NÚCLEO DECRECIENTE)



REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO CONSTANTE

MODELO DE NÚCLEO SIN REACCIONAR (NÚCLEO DECRECIENTE)

Mecanismo aplicable al modelo de núcleo sin reaccionar

1. Difusión externa del reactivo A desde el seno de la fase fluida hasta la superficie de la partícula
2. Difusión interna del reactivo A a través de la zona de productos (cenizas) (difusión en la capa de cenizas)
3. Reacción química

RELACIÓN DE X_B CON R_c

$$N_B = C_{B_0} V_C$$

$$X_B = \frac{N_{B_0} - N_B}{N_B}$$

**PARTÍCULAS
ESFÉRICAS**

$$X_B = 1 - \left(\frac{R_c}{R} \right)^3$$

**PARTÍCULAS
CILÍNDRICAS**

$$X_B = 1 - \left(\frac{R_c}{R} \right)^2$$

**PARTÍCULAS
LAMINARES**

$$X_B = 1 - \left(\frac{L_c}{L} \right)$$

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO CONSTANTE

MODELO DE NÚCLEO SIN REACCIONAR (NÚCLEO DECRECIENTE)

CONTROL DE LA DIFUSIÓN EXTERNA

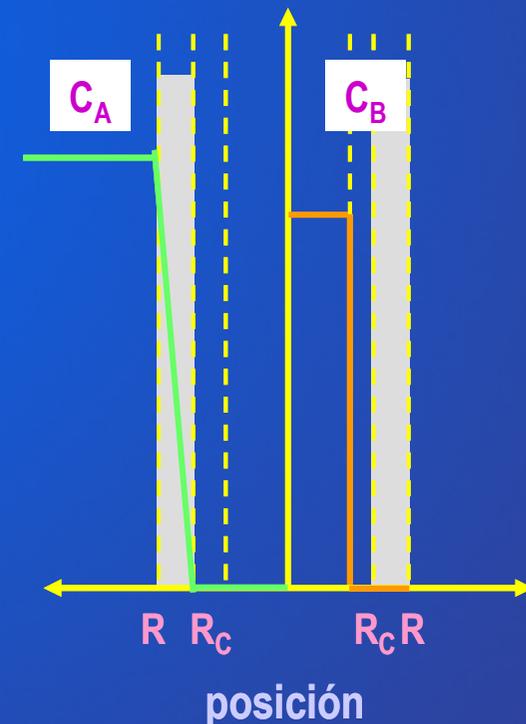
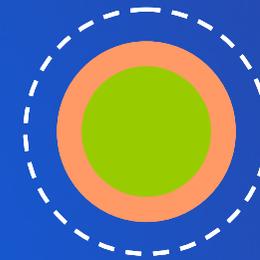
Si la resistencia a la transferencia de materia en la película exterior es muy elevada $\Rightarrow C_{A_S} = 0$

La cantidad de A transferida por unidad de tiempo a través de la película por convección es

$$\frac{dN_A}{dt} = k_c S_p (C_{A_0} - C_{A_S}) = k_c S_p C_{A_0}$$

k_c Coeficiente de transferencia de materia por convección

S_p Superficie externa de la partícula (cte.)



REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO CONSTANTE

MODELO DE NÚCLEO SIN REACCIONAR (NÚCLEO DECRECIENTE)

CONTROL DE LA DIFUSIÓN EXTERNA

$$\left(\begin{array}{c} \text{cantidad de A transferida} \\ \text{por unidad de tiempo} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{cantidad de B convertida} \\ \text{por unidad de tiempo} \end{array} \right)$$

$$\frac{1}{a} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} \quad -\frac{dN_B}{dt} = \frac{b}{a} \frac{dN_A}{dt} = \frac{b}{a} k_c S_p C_{A0} = \text{cte.}$$

$$-\frac{d \left[C_{B_0} \left(\frac{4}{3} \pi R_c^3 \right) \right]}{dt} = -4\pi C_{B_0} R_c^2 \frac{dR_c}{dt} = \frac{b}{a} k_c (4\pi R^2) C_{A0}$$

$$t = \frac{aRC_{B_0}}{3bk_c C_{A_0}} \left(1 - \left(\frac{R_c}{R} \right)^3 \right) \quad \xrightarrow{t=\tau \Rightarrow R_c=0} \quad \tau = \frac{aRC_{B_0}}{3bk_c C_{A_0}}$$

$$\left(\frac{t}{\tau} \right) = 1 - \left(\frac{R_c}{R} \right)^3 \quad \frac{t}{\tau} = X_B$$

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO CONSTANTE

MODELO DE NÚCLEO SIN REACCIONAR (NÚCLEO DECRECIENTE)

CONTROL DE LA DIFUSIÓN EN LA CAPA DE CENIZAS

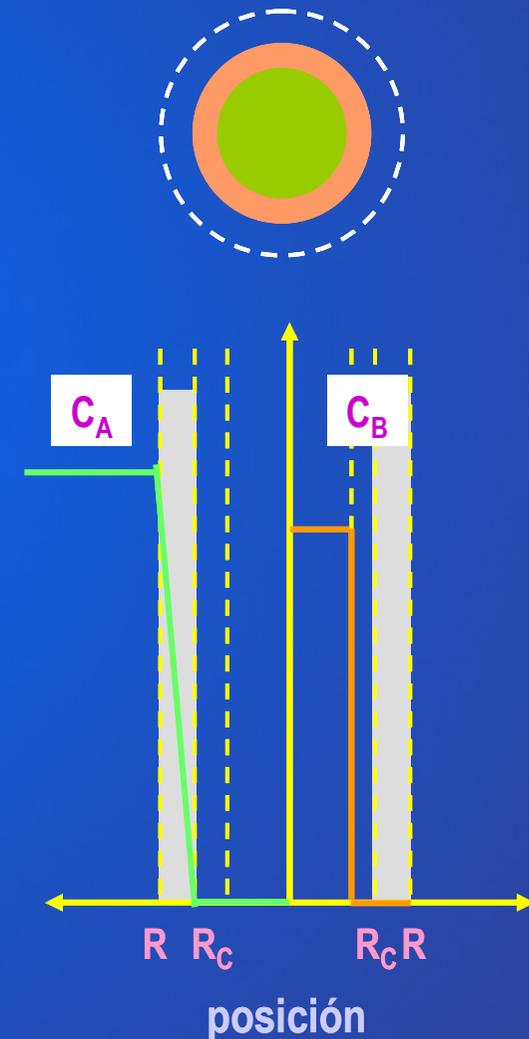
Se supone que la resistencia externa es despreciable $\Rightarrow C_{A0} = C_{AS}$

Si la resistencia a la transferencia de materia en la capa de cenizas es muy elevada $\Rightarrow C_A(\text{superficie del núcleo}) = 0$

La cantidad de A transferida por unidad de tiempo en la capa de cenizas por difusión es

$$\frac{dN_A}{dt} = (4\pi r^2) D_{e,Am} \frac{dC_A}{dr}$$

$D_{e,Am}$ Coeficiente de difusividad



REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO CONSTANTE

MODELO DE NÚCLEO SIN REACCIONAR (NÚCLEO DECRECIENTE)

CONTROL DE LA DIFUSIÓN EN LA CAPA DE CENIZAS

En la zona de la capa de cenizas no hay reacción $\Rightarrow \frac{dN_A}{dt} \neq f(r)$

$$\left[\frac{dN_A}{dt} \right] \int_R^{R_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi D_{e,Am} \int_{C_{A_0}}^0 dC_A \quad \frac{dN_A}{dt} = 4\pi D_{e,Am} C_{A_0} / \left(\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right)$$

$$\left(\begin{array}{c} \text{cantidad de A transferida} \\ \text{por unidad de tiempo} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{cantidad de B convertida} \\ \text{por unidad de tiempo} \end{array} \right)$$

$$\frac{1}{a} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} \quad -\frac{dN_B}{dt} = \frac{b}{a} \frac{dN_A}{dt} = 4 \frac{b}{a} \pi D_{e,Am} C_{A_0} / \left(\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right)$$

$$-\frac{d \left[C_{B_0} \left(\frac{4}{3} \pi R_c^3 \right) \right]}{dt} = -4\pi C_{B_0} R_c^2 \frac{dR_c}{dt} = 4 \frac{b}{a} \pi D_{e,Am} C_{A_0} / \left(\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right)$$

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO CONSTANTE

MODELO DE NÚCLEO SIN REACCIONAR (NÚCLEO DECRECIENTE)

CONTROL DE LA DIFUSIÓN EN LA CAPA DE CENIZAS

$$1 - 3\left(\frac{R_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{R_c}{R}\right)^3 = \frac{6bD_{e,Am}C_{A_0}}{aR^2C_{B_0}}t$$



$$t = \tau \Rightarrow R_c = 0 \Rightarrow \tau = \frac{aR^2C_{B_0}}{6bD_{e,Am}C_{A_0}}$$

$$\left(\frac{t}{\tau}\right) = 1 - 3\left(\frac{R_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{R_c}{R}\right)^3 \quad \frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$$

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO CONSTANTE

MODELO DE NÚCLEO SIN REACCIONAR (NÚCLEO DECRECIENTE)

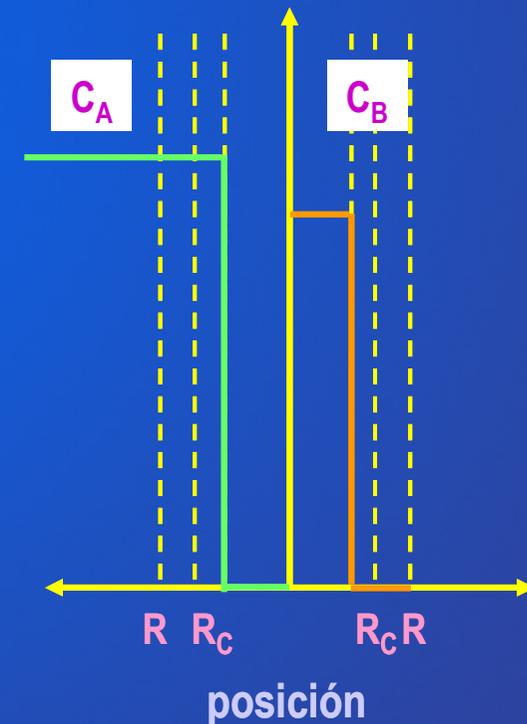
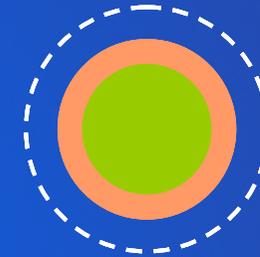
CONTROL DE LA REACCIÓN QUÍMICA

Se supone que la resistencia externa y en la capa de cenizas es despreciable
 $\Rightarrow C_{A0} = C_{AS} = C_A(\text{superficie del núcleo})$

La cantidad de A transferida por unidad de tiempo es igual a la cantidad de A que reacciona en la superficie del núcleo sin reaccionar

$$-\frac{dN_A}{dt} = (-r_A)_{\text{sup}} (4\pi R_c^2)$$

$(-r_A)_{\text{sup}}$ Velocidad de reacción por unidad de superficie = kC_{A0}^n



REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO CONSTANTE

MODELO DE NÚCLEO SIN REACCIONAR (NÚCLEO DECRECIENTE)

CONTROL DE LA REACCIÓN QUÍMICA

$$\left(\begin{array}{c} \text{cantidad de A transferida} \\ \text{por unidad de tiempo} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{cantidad de B convertida} \\ \text{por unidad de tiempo} \end{array} \right)$$

$$\frac{1}{a} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} \quad -\frac{dN_B}{dt} = \frac{b}{a} \frac{dN_A}{dt} = \frac{b}{a} (4\pi R_c^2) k C_{A_0}^n$$

$$-\frac{d \left[C_{B_0} \left(\frac{4}{3} \pi R_c^3 \right) \right]}{dt} = -4\pi C_{B_0} R_c^2 \frac{dR_c}{dt} = \frac{b}{a} (4\pi R_c^2) k C_{A_0}^n$$

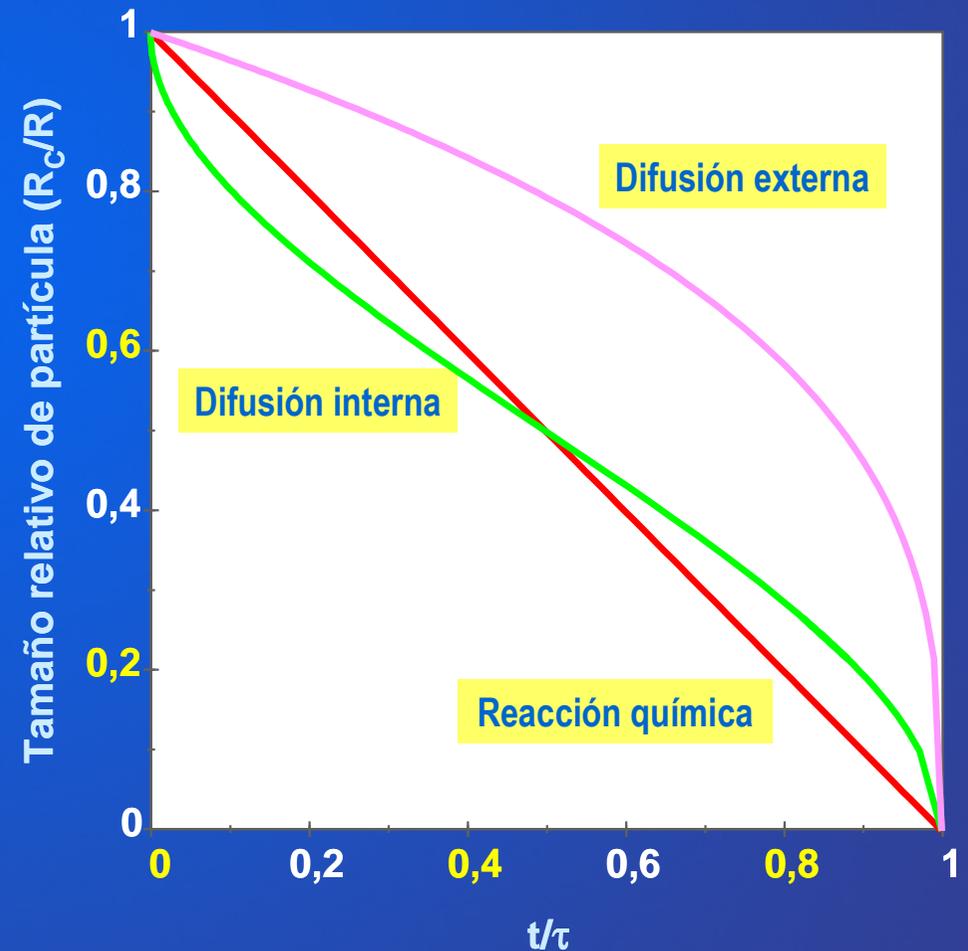
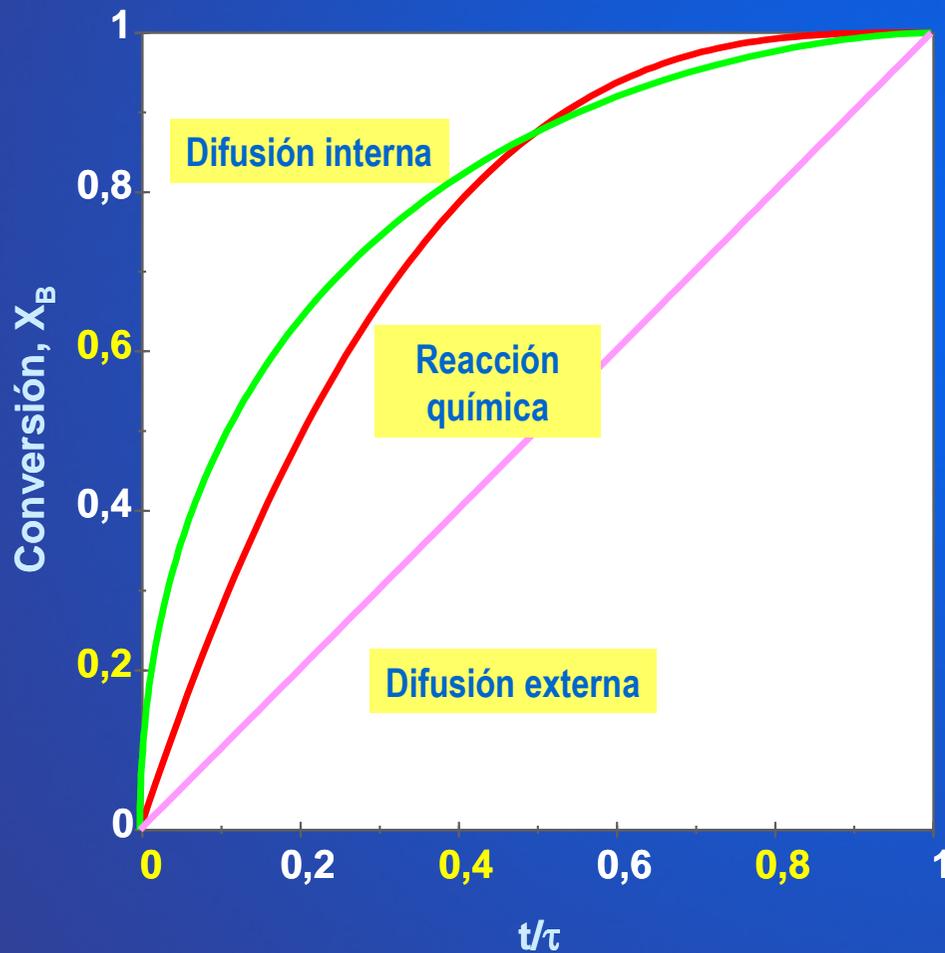
$$t = \frac{a C_{B_0} R}{b k C_{A_0}^n} \left[1 - \left(\frac{R_c}{R} \right) \right] \quad t = \tau \Rightarrow R_c = 0 \Rightarrow \tau = \frac{a C_{B_0} R}{b k C_{A_0}^n}$$

$$\left(\frac{t}{\tau} \right) = 1 - \left(\frac{R_c}{R} \right) \quad \frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$$

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO CONSTANTE

MODELO DE NÚCLEO SIN REACCIONAR (NÚCLEO DECRECIENTE)

PERFILES CONVERSIÓN – TAMAÑO RELATIVO VS. TIEMPO (REDUCIDO)



REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO CONSTANTE



EJEMPLO (I)

En un horno a 500 °C con atmósfera de hidrógeno uniforme, se introducen separadamente tres muestras de pirita de diferentes tamaños y se mantienen durante una hora. Así las partículas de 8 mm de diámetro llegan a una conversión del 58% y las partículas de 4 mm se convierten hasta el 87,5%.

Si la reacción es $\text{FeS}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{FeS}(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$, con un orden parcial de reacción con respecto al H_2 de la unidad, y se puede aplicar el modelo de núcleo sin reaccionar, determinar:

- ¿Cuál es la etapa controlante del proceso?
- El tiempo necesario para la conversión completa de la tercera muestra constituida por partículas de 2 mm de diámetro

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO CONSTANTE



EJEMPLO (I)

La etapa controlante será aquella cuya evolución de la conversión (o relación R_c/R) con el tiempo sea cumplida simultáneamente por los diámetros de partícula estudiados

$$X_B = 1 - \left(\frac{R_c}{R} \right)^3$$

a=b=1

Si la etapa controlante es la difusión externa

$$t = \frac{aRC_{B_0}}{3bk_c C_{A_0}} \left(1 - \left(\frac{R_c}{R} \right)^3 \right)$$

$$D=8 \text{ mm} \Rightarrow R=4 \text{ mm}$$

$$X_B=0,58$$

$$\frac{C_{B_0}}{k_c C_{A_0}} = 1,293$$

$$D=4 \text{ mm} \Rightarrow R=2 \text{ mm}$$

$$X_B=0,875$$

$$\frac{C_{B_0}}{k_c C_{A_0}} = 1,714$$

La difusión externa no es la etapa controlante

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO CONSTANTE



EJEMPLO (I)

Si la etapa controlante es la difusión en la capa de cenizas

$$\Rightarrow 1 - 3 \left(\frac{R_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{R_c}{R} \right)^3 = \frac{6bD_{e,Am} C_{A_0} t}{aR^2 C_{B_0}}$$

$$D=8 \text{ mm} \Rightarrow R=4 \text{ mm}$$

$$X_B=0,58$$

$$\frac{C_{B_0}}{C_{A_0} D_{e,Am}} = 2,381$$

$$D=4 \text{ mm} \Rightarrow R=2 \text{ mm}$$

$$X_B=0,875$$

$$\frac{C_{B_0}}{C_{A_0} D_{e,Am}} = 3,0$$

La difusión en la capa de cenizas no es la etapa controlante

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO CONSTANTE



Si la etapa controlante es la reacción química

$$D=8 \text{ mm} \Rightarrow R=4 \text{ mm}$$

$$X_B=0,58$$

$$D=4 \text{ mm} \Rightarrow R=2 \text{ mm}$$

$$X_B=0,875$$

$$D=2 \text{ mm} \Rightarrow R=1 \text{ mm}$$

$$X_B=1$$

$$\frac{C_{B_0}}{kC_{A_0}} = 1$$

EJEMPLO (I)



$$t = \frac{aC_{B_0} R}{bkC_{A_0}^n} \left[1 - \left(\frac{R_c}{R} \right) \right]$$

$$\frac{C_{B_0}}{kC_{A_0}} = 1$$

$$\frac{C_{B_0}}{kC_{A_0}} = 1$$

La reacción química es la etapa controlante



$$\tau = \frac{aC_{B_0} R}{bkC_{A_0}} = 1 \text{ hora}$$

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO CONSTANTE



EJEMPLO (II)

La reacción $\text{H}_2(\text{g}) + 1/4\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) \rightarrow 3/4\text{Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ se lleva a cabo a 1 atm y 600 °C y se puede considerar que se ajusta a un modelo de núcleo sin reaccionar. Si el proceso se realiza en atmósfera de hidrógeno puro y las partículas de óxido de hierro son esféricas (10 mm de diámetro) y 4,64 g cm⁻³ de densidad, calcular:

- ¿Cuánto tiempo se necesita para la conversión completa de una partícula de óxido de hierro, asumiendo que la etapa controlante es la difusión en la capa de cenizas?
- ¿Cuánto tiempo se necesita y qué conversión de sólido habrá cuando el diámetro de núcleo sin reaccionar se reduzca un 50% del inicial?

Datos: Coeficiente de difusión de H₂ en Fe=0,03 cm² s⁻¹
Constante cinética=40 cm s⁻¹
Peso molecular Fe₃O₄=232 g mol⁻¹

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO CONSTANTE

EJEMPLO (II)

A

$$C_A = \frac{y_A P_T}{RT} = \frac{1 \times 1 \text{ atm}}{0,082 \frac{\text{atm l}}{\text{mol K}} \times (600 + 273) \text{ K}} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$$

$$C_{B_0} = 4,64 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times \frac{1 \text{ mol}}{232 \text{ g}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol cm}^{-3}$$

$$\tau = \frac{aR^2 C_{B_0}}{6bD_{e,Am} C_{A_0}} =$$

$$= \frac{1 \times (0,5 \text{ cm})^2 \times (2 \cdot 10^{-2} \text{ mol cm}^{-3})}{6 \times (1/4) \times (0,03 \text{ cm s}^{-1}) \times (1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3})} = 7954 \text{ s}$$

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO CONSTANTE

EJEMPLO (II)

B

$$R=R_c(t=0)=0,5 \text{ cm} \Rightarrow R_c(t=t)=0,25 \text{ mm}$$

$$X_B = 1 - \left(\frac{R_c}{R} \right)^3 \Rightarrow X_B = 0,875$$

$$1 - 3(1-X_B)^{2/3} + 2(1-X_B) = \frac{6bD_{e,Am}C_{A_0}}{aR^2C_{B_0}} t$$

$$t = 3977 \text{ s}$$

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO CONSTANTE

MODELO HOMOGÉNEO

- La **difusión de A** en el interior de la partícula sólida es muy rápida en comparación con la velocidad de reacción $\Rightarrow C_A \neq C_A(r)$
- Modelo aplicable a partículas en las que **la estructura porosa permita una alta difusividad**
- La **velocidad de reacción** en el interior de la partícula es independiente de la posición en la partícula

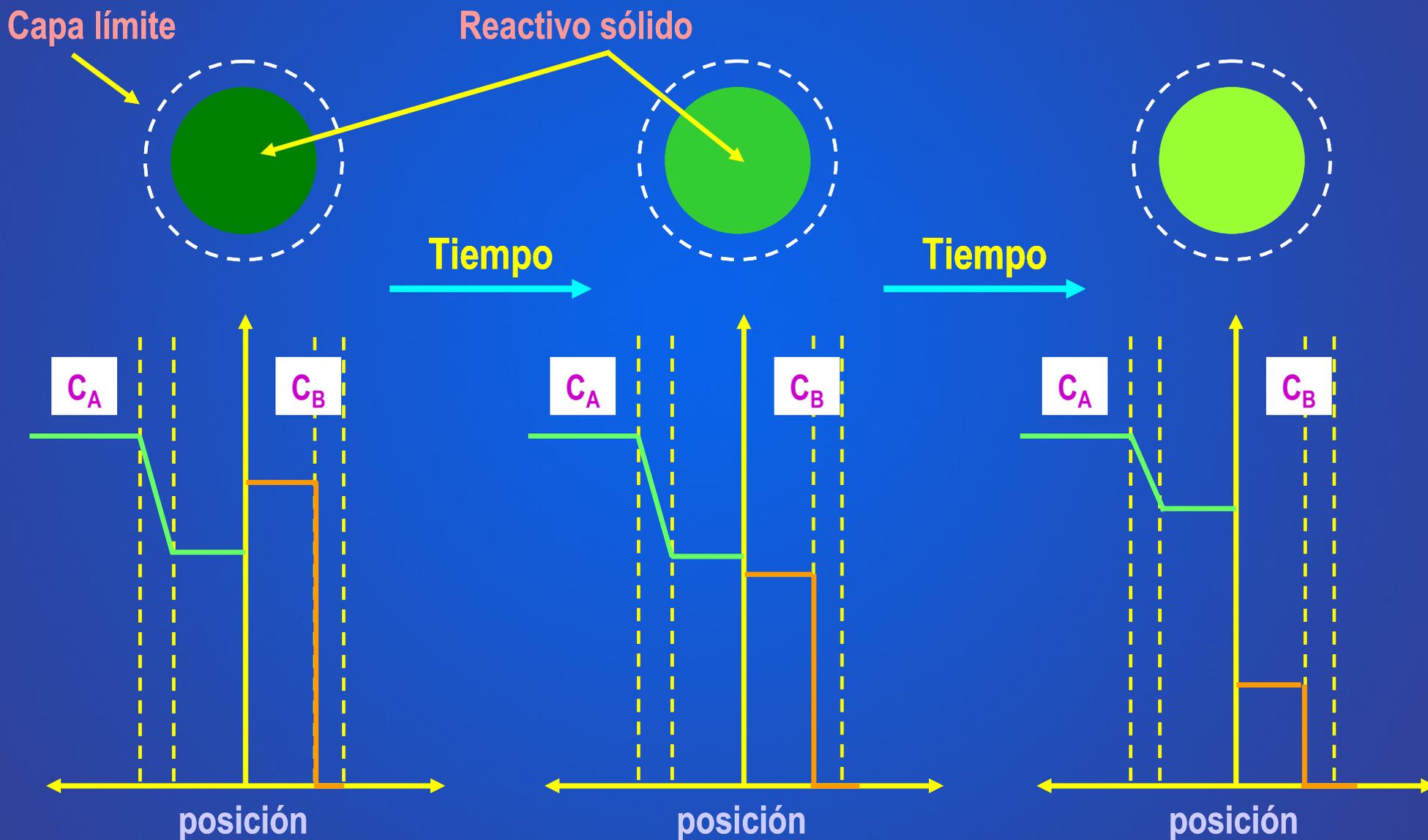
$$C_A = f(t) \neq f(r)$$

$$C_B = f(t) \neq f(r)$$

$$-\frac{dC_B}{dt} = (-r_B)_{\text{vol}} = kC_A^n C_B^m$$

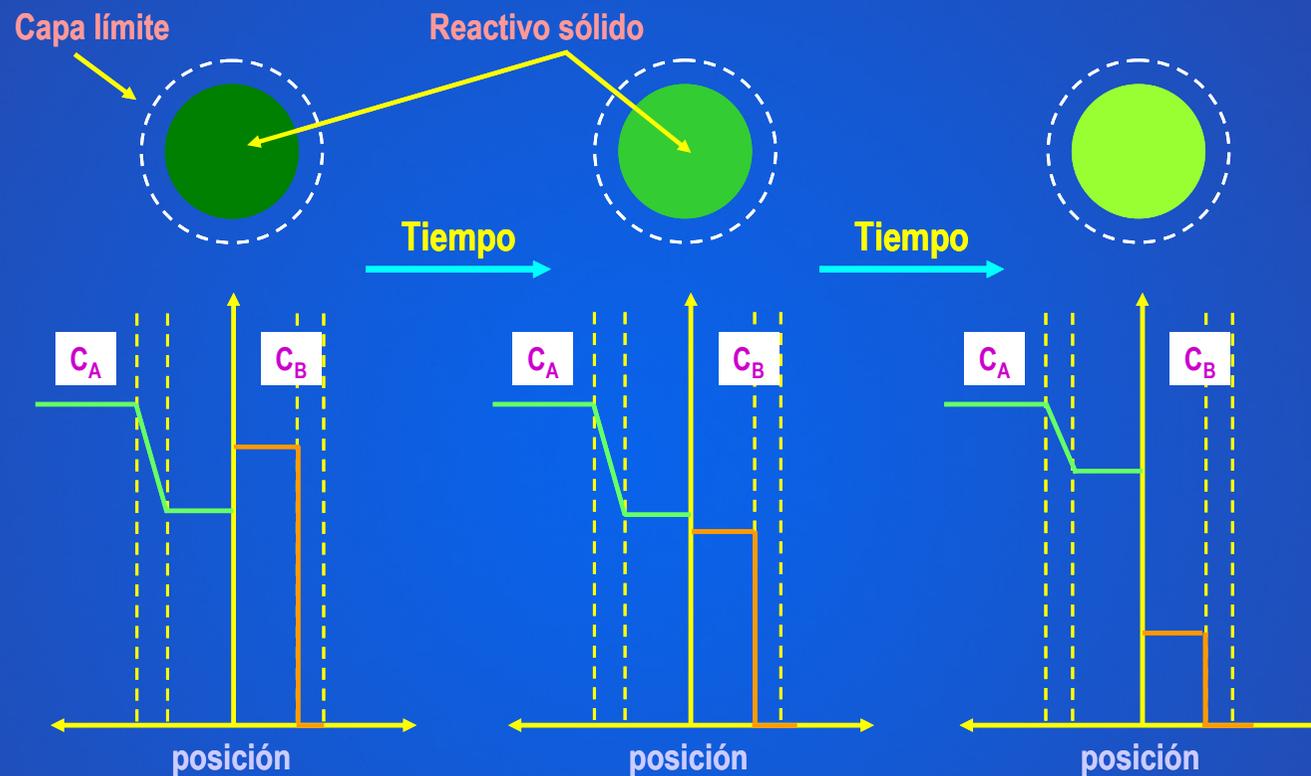
REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO CONSTANTE

MODELO HOMOGÉNEO



REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO CONSTANTE

MODELO HOMOGÉNEO



Mecanismo aplicable al modelo homogéneo

1. Difusión externa del reactivo A desde el seno de la fase fluida hasta la superficie de la partícula
2. Difusión interna del reactivo A (no existe control por esta etapa)
3. Reacción química

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO CONSTANTE

MODELO HOMOGÉNEO

CONTROL DE LA DIFUSIÓN EXTERNA

Si la resistencia a la transferencia de materia en la película exterior es muy elevada $\Rightarrow C_{A_S} \neq C_A(\text{seno fase fluida}) = C_{A_0}$

La cantidad de A transferida por unidad de tiempo a través de la película por convección es

$$\frac{dN_A}{dt} = k_c S_p (C_{A_0} - C_A) = k_c (4\pi R^2) (C_{A_0} - C_A)$$

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO DECRECIENTE

MODELO HOMOGÉNEO

CONTROL DE LA DIFUSIÓN EXTERNA

$$\left(\begin{array}{l} \text{cantidad de A transferida} \\ \text{por unidad de tiempo} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{cantidad de B convertida} \\ \text{por unidad de tiempo} \end{array} \right)$$

$$\frac{1}{a} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} \quad k_c (4\pi R^2) (C_{A_0} - C_A) = -\frac{a}{b} \frac{4}{3} \pi R^3 (-r_B)$$

$$C_A - C_{A_0} = \frac{a R k}{b 3 k_c} C_A C_B$$

$$C_A = \frac{C_{A_0}}{1 + \frac{a R k}{b 3 k_c} C_B}$$

$$(-r_B)_{\text{vol}} = k C_A^n C_B^m \quad n=m=1$$

$$-\frac{dC_B}{dt} = (-r_B)_{\text{vol}} = k C_A C_B^m$$

$$-\int_{C_{B_0}}^{C_B} \left(\frac{1}{C_B} + \frac{akR}{3bk_c} \right) dC_B = k C_{A_0} \int_0^t dt$$

$$\left. \begin{array}{l} -\frac{dC_B}{dt} = (-r_B)_{\text{vol}} = k C_A C_B^m \\ -\int_{C_{B_0}}^{C_B} \left(\frac{1}{C_B} + \frac{akR}{3bk_c} \right) dC_B = k C_{A_0} \int_0^t dt \end{array} \right\} \ln \left(\frac{C_{B_0}}{C_B} \right) + \frac{akR}{3bk_c} (C_{B_0} - C_B) = k C_{A_0} t$$

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO DECRECIENTE

MODELO HOMOGÉNEO

CONTROL DE LA REACCIÓN QUÍMICA

Se supone que la resistencia externa es despreciable

$$\Rightarrow C_{A_S} = C_A(\text{seno fase fluida}) = C_{A_0}$$

$$-\frac{dC_B}{dt} = (-r_B)_{\text{vol}} = kC_A^n C_B^m$$

$n=m=1$

$$\int_{C_{B_0}}^{C_B} \frac{dC_B}{dt} = kC_{A_0} \int_0^t dt$$

$$\ln \left[\frac{C_{B_0}}{C_B} \right] = kC_{A_0} t$$

$$C_B = C_{B_0} \exp(-kC_{A_0} t)$$

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO DECRECIENTE

MODELO GENERAL

- El tamaño de partícula disminuye con el tiempo hasta que desaparece cuando el reactivo se consume
- No existe difusión apreciable del reactivo A en el interior de la partícula
- La reacción se produce en la superficie externa, que varía con el tiempo

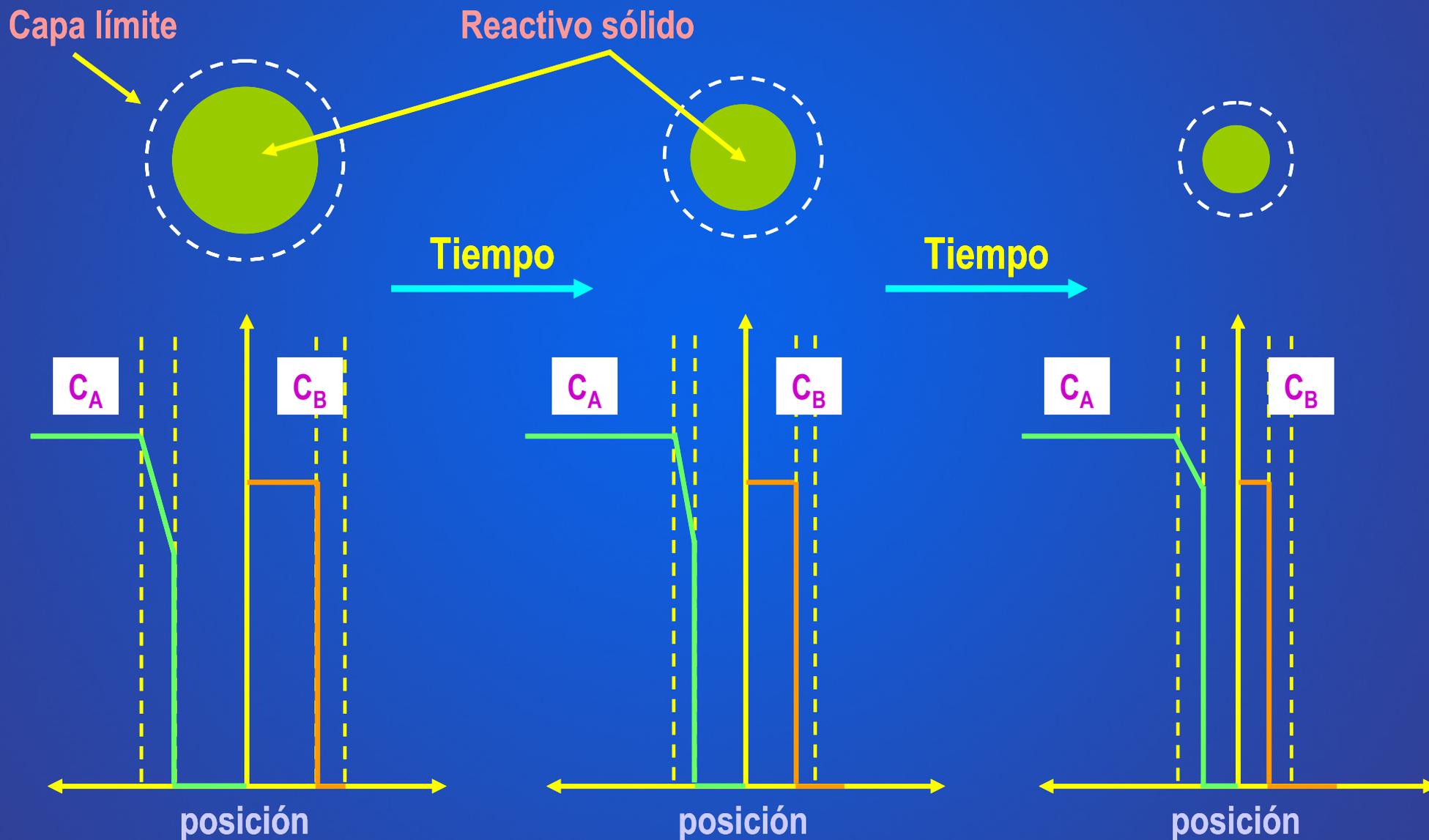
$$\begin{array}{ll} t = 0 & r = R_0 \\ t > 0 & r = R \\ 0 < r < R & C_A = 0 \end{array}$$

R_0 = radio inicial de la partícula

R = radio de la partícula en función del tiempo

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO DECRECIENTE

MODELO GENERAL



REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO DECRECIENTE

MODELO GENERAL

Mecanismo aplicable al modelo general

1. Difusión externa del reactivo A desde el seno de la fase fluida hasta la superficie de la partícula
2. Reacción química en la superficie de la partícula

RELACIÓN DE X_B CON R

$$N_B = C_{B_0} V$$

$$X_B = \frac{N_{B_0} - N_B}{N_B}$$

**PARTÍCULAS
ESFÉRICAS**

$$X_B = 1 - \left(\frac{R_0}{R} \right)^3$$

**PARTÍCULAS
CILÍNDRICAS**

$$X_B = 1 - \left(\frac{R_0}{R} \right)^2$$

**PARTÍCULAS
LAMINARES**

$$X_B = 1 - \left(\frac{L_0}{L} \right)$$

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO DECRECIENTE

MODELO GENERAL

CONTROL DE LA DIFUSIÓN EXTERNA

Si la resistencia a la transferencia de materia en la película exterior es muy elevada $\Rightarrow \forall t \quad C_A|_{r=R} = 0$

La cantidad de A transferida por unidad de tiempo a través de la película por convección es

$$\frac{dN_A}{dt} = k_c S_p (C_{A0} - C_{A_s}) = k_c S_p C_{A0}$$

k_c Coeficiente de transferencia de materia por convección

S_p Superficie externa de la partícula (no constante)

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO DECRECIENTE

MODELO GENERAL

CONTROL DE LA DIFUSIÓN EXTERNA

$$\left(\begin{array}{c} \text{cantidad de A transferida} \\ \text{por unidad de tiempo} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{cantidad de B convertida} \\ \text{por unidad de tiempo} \end{array} \right)$$

$$\frac{1}{a} \frac{dN_A}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt}$$

$$- \frac{dN_B}{dt} = \frac{b}{a} \frac{dN_A}{dt} = \frac{b}{a} k_c S_p C_{A_0}$$

$$k_c = f(V_L, R)$$

$$k_c = \frac{D_{Am} Sh}{d_p}$$

$$Sh = 2 + 0,6Re^{1/2} Sc^{1/3}$$

En convección natural
(bajos Re)



$$k_c = cR^{-1}$$

En convección forzada
(altos Re)



$$k_c = c(V_L/R)^{1/2} \xrightarrow{V_L = \text{cte}} k_c = cR^{-1/2}$$

$$k_c = 0,6 \times \left(\frac{D_{Am}^{2/3}}{\nu^{1/6}} \right) \times \left(\frac{\nu^{1/2}}{d_p^{1/2}} \right)$$

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO DECRECIENTE

MODELO GENERAL

CONTROL DE LA DIFUSIÓN EXTERNA

CONVECCIÓN
NATURAL

$$-\frac{d\left[C_{B_0}\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)\right]}{dt} = -4\pi C_{B_0} R^2 \frac{dR}{dt} = \frac{b}{a} \left(\frac{c}{R}\right) (4\pi R^2) C_{A_0}$$

$$t = \frac{aC_{B_0} R_0^2}{2bcC_{A_0}} \left(1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^2\right)$$



$$t = \tau \Rightarrow R = 0 \Rightarrow \tau = \frac{aC_{B_0} R_0^2}{2bcC_{A_0}}$$

$$\left(\frac{t}{\tau}\right) = 1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^2$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{2/3}$$

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO DECRECIENTE

MODELO GENERAL

CONTROL DE LA DIFUSIÓN EXTERNA

CONVECCIÓN FORZADA

$$-\frac{d\left[C_{B_0}\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)\right]}{dt} = -4\pi C_{B_0} R^2 \frac{dR}{dt} = \frac{b}{a} \frac{c}{R^{1/2}} (4\pi R^2) C_{A_0}$$

$$t = \frac{2aC_{B_0} R_0^{3/2}}{3bcC_{A_0}} \left(1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^{3/2}\right)$$



$$t = \tau \Rightarrow R = 0 \Rightarrow \tau = \frac{2aC_{B_0} R_0^{3/2}}{3bcC_{A_0}}$$

$$\left(\frac{t}{\tau}\right) = 1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^{3/2}$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$$

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO DECRECIENTE

MODELO GENERAL

CONTROL DE LA REACCIÓN QUÍMICA

Si la resistencia a la transferencia de materia en la película exterior es despreciable $\Rightarrow \forall t \quad C_A|_{r=R} = C_{A_0}$

La cantidad de A transferida por unidad de tiempo es igual a la cantidad de A que reacciona en la superficie de la partícula

$$-\frac{dN_A}{dt} = (-r_A)_{\text{sup}} (4\pi R^2)$$

$$(-r_A)_{\text{sup.}} \quad \text{Velocidad de reacción por unidad de superficie} = kC_{A_0}^n$$

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO DECRECIENTE

MODELO GENERAL

CONTROL DE LA REACCIÓN QUÍMICA

$$\left(\begin{array}{c} \text{cantidad de A transferida} \\ \text{por unidad de tiempo} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{cantidad de B convertida} \\ \text{por unidad de tiempo} \end{array} \right)$$

$$\frac{1}{a} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} \quad -\frac{dN_B}{dt} = \frac{b}{a} \frac{dN_A}{dt} = \frac{b}{a} (4\pi R^2) k C_{A_0}^n$$

$$-\frac{d \left[C_{B_0} \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right) \right]}{dt} = -4\pi C_{B_0} R^2 \frac{dR}{dt} = \frac{b}{a} (4\pi R^2) k C_{A_0}^n$$

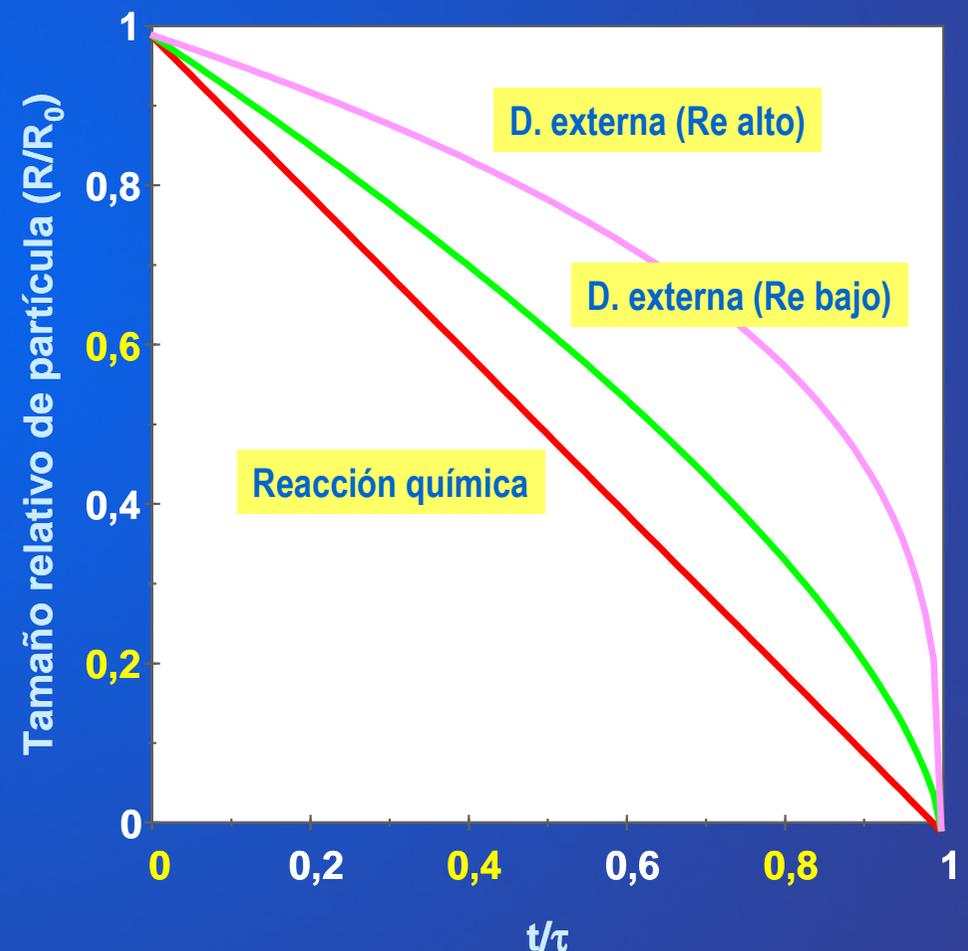
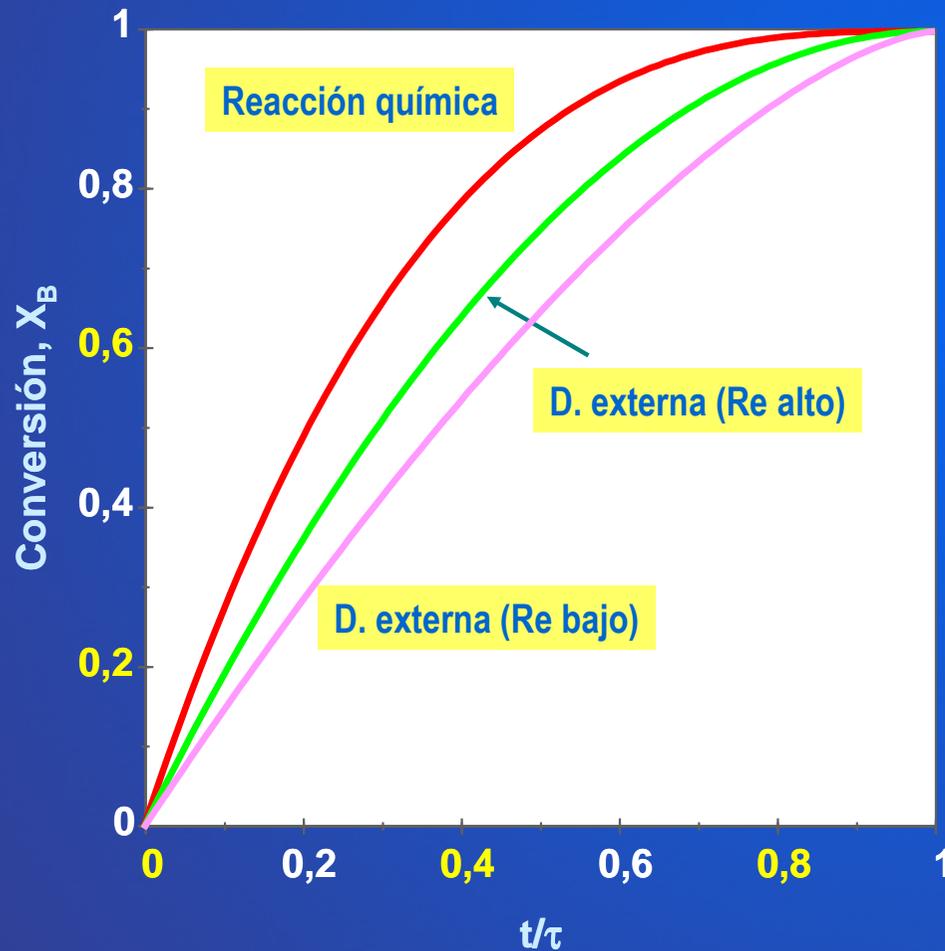
$$t = \frac{a C_{A_0} R}{b k C_{A_0}^n} \left[1 - \left(\frac{R}{R_0} \right) \right] \quad t = \tau \Rightarrow R = 0 \Rightarrow \tau = \frac{a C_{B_0} R}{b k C_{A_0}^n}$$

$$\left(\frac{t}{\tau} \right) = 1 - \left(\frac{R}{R_0} \right) \quad \frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$$

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO DECRECIENTE

MODELO GENERAL

PERFILES CONVERSIÓN – TAMAÑO RELATIVO VS. TIEMPO (REDUCIDO)



REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO DECRECIENTE



EJEMPLO (III)

Una carga de sólidos es tratada con un gas de composición uniforme. El sólido reacciona dando un producto no adherente, de acuerdo con el modelo de núcleo sin reaccionar. Cuando ha pasado una hora, la conversión del sólido es $7/8$, y en dos horas el sólido se ha agotado. Indíquese numéricamente cuál es la etapa controlante del proceso suponiendo una geometría esférica.

Modelo de núcleo sin reaccionar

$$t=1 \text{ hora} \Rightarrow X_B=7/8=0,875$$

$$X_B=1 \Rightarrow t=2 \text{ horas}$$

¿etapa controlante?

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO DECRECIENTE

EJEMPLO (III)

Si la etapa controlante es la difusión externa
Convección natural
(bajos Re)



$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{2/3}$$

Si la etapa controlante es la difusión externa
Convección forzada
(altos Re)



$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$$

Si la etapa controlante es la reacción química



$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$$

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO DECRECIENTE



EJEMPLO (III)

Si la etapa controlante es la difusión externa
Convección natural
(bajos Re)



$$\frac{1}{2} \neq 1 - (1 - 0,875)^{2/3}$$

$$0,5 \neq 0,75$$

NO ES LA ETAPA CONTROLANTE

Si la etapa controlante es la difusión externa
Convección forzada
(altos Re)



$$\frac{1}{2} = 1 - (1 - 0,875)^{1/2}$$

$$0,5 \neq 0,65$$

NO ES LA ETAPA CONTROLANTE

Si la etapa controlante es la reacción química



$$\frac{1}{2} = 1 - (1 - 0,875)^{1/3}$$

$$0,5 = 0,5$$

SÍ ES LA ETAPA CONTROLANTE

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO DECRECIENTE



EJEMPLO (IV)

Determine el tiempo necesario para la gasificación de carbón por combustión parcial (85%) del mismo en una corriente en exceso de vapor de agua y oxígeno (15% molar) a 25 atm de presión. El carbón está conformado por partículas aproximadamente esféricas de 1 cm de diámetro medio y densidad 2 g cm^{-3} . La temperatura de operación es $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ y la constante cinética es 100 cm s^{-1} . La velocidad relativa de la fase gaseosa respecto al sólido es muy elevada. La estequiometría de la reacción es: $2\text{C}(\text{s}) + 3/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ y los gases pueden considerarse ideales

Dado que los productos de reacción son dos gases, se deberá aplicar el modelo homogéneo para partículas de tamaño decreciente.

Se puede asumir que existe control de la reacción química ya que la velocidad del gas reactivo es muy elevada y, por tanto, no controla la transferencia de materia externa

REACCIONES SÓLIDO-FLUIDO EN PARTÍCULAS DE TAMAÑO DECRECIENTE



EJEMPLO (IV)

$$C_A = \frac{y_A P_T}{RT} = \frac{0,15 \times 25 \text{ atm}}{0,082 \frac{\text{atm l}}{\text{mol K}} \times (1000 + 273) \text{ K}} = 3,59 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$$

$$C_{B_0} = 2 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times \frac{1 \text{ mol}}{12 \text{ g}} = 0,17 \text{ mol cm}^{-3}$$

$$t = \frac{a C_{B_0} R}{b k C_{A_0}^n} \left[1 - (1 - X_B)^{1/3} \right]$$

$$a = 2 \quad R = 0,5 \text{ cm}$$

$$b = 3/2 \quad n = 1$$

$$t = 14,5 \text{ s}$$

TEMA 9. REACCIONES HETEROGÉNEAS NO CATALÍTICAS