



**Universidad Nacional Autónoma de México**

Facultad de Química

INGENIERIA DE LAS REACCIONES  
NO-CATALITICAS SOLIDO-GAS

75

**MONOGRAFIA**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**

**INGENIERO QUIMICO**

**P R E S E N T A**

**HERACLIO ANTONIO CARRILLO ESTEBAN**

MEXICO, D. F.

1976



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS Mt. 78  
AGE 1975  
FECHA 1975  
PROC Tesis



QUIMICA

A mis Padres:

Ernesto Carrillo Fernández, y

Liova Esteban Alborez de Carrillo

Con el amor y la admiración que siempre les he profesado.

J U R A D O

PRESIDENTE

CARLOS H. MENA BRITO FLORES

V O C A L

LEOPOLDO RODRIGUEZ SANCHEZ

SECRETARIO

JAIME NORIEGA BERNECHEA

1er. SUPLENTE

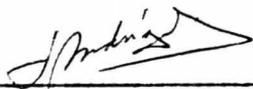
JAIME CORDERO BASAVE

2do. SUPLENTE

JUAN M. FRITZ CORONA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA

INDUSTRIAS RESISTOL S. A.



A S E S O R

LEOPOLDO RODRIGUEZ SANCHEZ



S U S T E N T A N T E

HERACLIO ANTONIO CARRILLO ESTEBAN

## CONTENIDO

CAP.	PAG.
I. DESCRIPCION DE LOS FENOMENOS QUE OCURREN.....	1
I.1. CLASIFICACION DE LAS REACCIONES SOLIDO-FLUIDO.....	3
I.1.1. CLASIFICACION BASADA SOBRE LAS FASES EN LAS CUALES SE PRESENTAN DIVERSAS ESPECIES.....	3
I.1.2. CLASIFICACION DE ACUERDO CON LA FORMA POR LA CUAL LA REACCION PROGRESA.....	7
I.1.2.1. REACCIONES HETEROGENEAS.....	7
I.1.2.2. REACCIONES HOMOGENEAS.....	8
I.1.2.3. REACCIONES ACOMPAÑADAS DE CAMBIOS DE FASE DE - LOS COMPONENTES O CON EVOLUCION DE VOLATILES..	8
I.1.2.4. CASOS INTERMEDIOS ENTRE 1, 2, Y 3.....	9
I.2. EL ORDEN DE LAS REACCIONES SOLIDO-FLUIDO.....	9
I.3. EL PAPEL DEL MEZCLADO DE SOLIDOS EN LAS CINETICAS DE REAC- CION EN LECHOS FLUIDIZADOS.....	12
I.3.1. GASIFICACION DEL CARBON CON VAPOR.....	13
I.3.2. CALDERA DE FLUIDO CALIENTE.....	14
I.3.3. REACCION DEL SULFURO DE HIDROGENO CON DOLOMITA MEDIO CALCINADA.....	16
I.3.4. REACCION DEL SULFURO DE HIDROGENO CON CAL (CaO).....	17
I.3.5. REACCION DEL DIOXIDO DE AZUFRE CON CAL.....	17
I.4. EL EFECTO DEL MEZCLADO DE SOLIDOS SOBRE REACCIONES NO-CATA- LITICAS SOLIDO-GAS EN UN LECHO FLUIDIZADO.....	18
I.4.1. ANALISIS DEL MEZCLADO DE SOLIDOS POR EL MODELO DE BUR- BUJA COMPUESTO.....	19
I.4.2. EFECTO DEL MEZCLADO DE SOLIDOS EN REACCIONES NO-CATA-	

LITICAS SOLIDO-GAS.....	27
II. ECUACIONES O MODELOS QUE RIGEN A LOS FENOMENOS DEL MECANISMO - AISLADAMENTE.....	34
II.1. MODELO DE DIFUSION EN LA INTERFASE PARA REACCIONES SOLIDO-GAS.....	35
II.2. MEDIDA DE LA DIFUSION EN LA CAPA DE CENIZA EN REACCIONES SOLIDO-GAS.....	39
II.3. TRANSFERENCIA DE CALOR POR RADIACION EN UN LECHO FLUIDIZADO SOLIDO-GAS.....	44
II.3.1. ESTIMACION DE LA IMPORTANCIA RELATIVA DE LA CONTRIBUCION RADIANTE.....	53
III. DESARROLLO DE MODELOS.....	60
III.1. MODELO DE PLACAS PARALELAS PARA REACCIONES NO-CATALITICAS SOLIDO-GAS.....	60
III.2. MODELO ESTRUCTURAL PARA REACCIONES NO-CATALITICAS SOLIDO-GAS CON MOVIMIENTO EN LA FRONTERA.....	69
III.2.1. COMPORTAMIENTO ASINTOTICO.....	74
III.2.2. SOLUCIONES ANALITICAS.....	76
III.2.3. EL CASO GENERAL -SOLUCIONES NUMERICAS.....	78
III.2.4. EL EFECTO DE LA TRANSFERENCIA DE MASA EXTERIOR.....	83
III.3. COMPARACION DEL MODELO DE ZONA DE REACCION Y DEL MODELO DEL NUCLEO SIN REACCIONAR CONTRAYENDOSE EN REACCIONES SOLIDO-GAS.....	93
III.3.1. ANALISIS ISOTERMICO.....	94
MODELO 1 :REACCION VOLUMETRICA DE SOLIDO ALTAMENTE POROSO.....	95
CASOS ESPECIALES.....	95
MODELO 2 :CONGLOMERACION ALTAMENTE DENSA DE GRANOS	

EN EL SOLIDO.....	96
CASOS ESPECIALES.....	96
MODELO 3 : CRECIMIENTO DE POROS CILINDRICOS EN EL - SOLIDO.....	97
III.3.1.1. LA CONSTANTE DE VELOCIDAD EQUIVALENTE $\bar{k}_s$ - BASADA SOBRE LA SUPERFICIE DE REACCION.....	100
MODELO DE REACCION VOLUMETRICA (MODELO 1)....	101
MODELO DEL GRANO (MODELO 2).....	101
CASOS ESPECIALES.....	102
MODELO DEL PORO (MODELO 3).....	102
III.3.1.2. RELACION ENTRE LA CONVERSION Y LA VELOCI- DAD DE REACCION.....	103
III.3.2. ANALISIS NO-ISOTERMICO.....	107
III.3.2.1. CONSTANTE DE VELOCIDAD EQUIVALENTE, $\bar{k}_s$ ...	108
III.3.2.2. INESTABILIDAD TERMICA.....	109
III.3.2.3. INESTABILIDAD TRANSITORIA.....	110
III.3.2.4. PREDICION DE INESTABILIDADES.....	111
INESTABILIDAD TERMICA.....	112
INESTABILIDAD TRANSITORIA.....	113
IV. MODELOS DE DISEÑOS DE EXPERIMENTOS QUE SE RECOMIENDAN EMPLEAR EN EL DESARROLLO DE MODELOS EMPIRICOS DE ESTA NATURALEZA.....	115
IV.1. ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA REDUCCION DE PASTILLAS DE OXI- DO DE NIQUEL CON HIDROGENO.....	115
IV.1.1. LA REGION DEL CONTROL QUIMICO.....	117
IV.1.2. LA REGION DEL CONTROL DE LA DIFUSION EN LA CAPA DE PRODUCTO.....	118
IV.1.3. EL REGIMEN INTERMEDIO.....	119
IV.1.1.1. EL REGIMEN CONTROLADO POR LA CINETICA QUIMICA.	120

EL FACTOR DE FORMA DE LA PARTICULA.....	120
DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD.....	121
IV.1.2.2. LA REGION DEL CONTROL DE LA DIFUSION.....	125
IV.1.3.1. EL REGIMEN INTERMEDIO.....	127
IV.2. REACCION NO-CATALITICA SOLIDO-GAS EN UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO.....	130
IV.2.1. MODELO PARA LA CONVERSION DE SOLIDOS.....	130
IV.2.2. FLUJOS GASEOSO Y SOLIDO EN UN LECHO FLUIDIZADO....	133
FLUJO GASEOSO.....	133
MOVIMIENTO DEL SOLIDO.....	135
IV.2.3. REACCIONES NO-CATALITICAS SOLIDO-GAS EN LECHOS -- FLUIDIZADOS.....	137
IV.2.4. PROCEDIMIENTO DE CALCULO.....	139
CALCULO DE EL (N)-ESIMO COMPARTIMIENTO.....	139
CALCULO DE EL (N - 1)-ESIMO COMPARTIMIENTO.....	140
CALCULO DE EL PRIMER COMPARTIMIENTO.....	141
V. PREDICTIBILIDAD DE LOS MODELOS.....	144
V.1. EVALUACION EXPERIMENTAL DEL MODELO DE REACCION NO-ISOTERMI CO SOLIDO-GAS.....	144
VI. FACTORES A CONSIDERAR EN LA APLICACION DE LOS MODELOS AL CALCULO DE EQUIPO DE REACCION DESDE EL PUNTO DE VISTA DE LA INGENIERIA QUIMICA.....	154
VI.1. FACTORES IMPORTANTES QUE DETERMINAN EL TAMAÑO DE UN RECI PIENTE DE LECHO FLUIDIZADO.....	155
VI.2. FACTORES DE INESTABILIDAD GEOMETRICA EN LAS REACCIONES - SOLIDO-GAS.....	156
VI.3. PRECISION DE LAS APROXIMACIONES EN EL ESTADO PSEUDO-PER MANENTE.....	160

CAP.	PAG.
TRANSFERENCIA DE MASA.....	160
(A) SOLUCION EN EL ESTADO PSEUDO-PERMANENTE.....	161
(B) SOLUCION EN EL ESTADO NO-PERMANENTE.....	161
TRANSFERENCIA DE CALOR.....	163
(A) SOLUCION EN EL ESTADO PSEUDO-PERMANENTE.....	164
(B) SOLUCION EN EL ESTADO NO-PERMANENTE.....	165
VII. RECOMENDACIONES PARA OBTENER RESULTADOS PREDECIBLES.....	168
APENDICE .....	172
BIBLIOGRAFIA .....	175

## NOMENCLATURA

- a, b      coeficientes estequiométricos
- a          área de superficie de los sólidos por unidad de volumen del lecho,  $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ ; Cap. II.3
- A          =  $d_B \sqrt{\pi} L'$  área de superficie del lecho expuesto a la radiación térmica,  $\text{cm}^2$ ; Cap. II.3
- A          =  $C_{Ao} D_e A(T_o) C_{pe} / a C_{So} k_e$  relación de difusividades de materia a calor en la capa de ceniza; Cap. V
- $A_g, A_p$     área superficial externa de los granos y la pastilla respectivamente,  $\text{cm}^2$
- c          concentración del reactante gaseoso en un punto dentro del sólido poroso;  $c_1$  en el producto de interfase;  $c_o$  en la superficie exterior,  $\text{g-mol}/\text{cm}^3$
- $c_s$         capacidad calorífica del sólido,  $\text{cal}/\text{g-mol } ^\circ\text{C}$
- C          concentración molar del gas;  $C_A$  para el reactante gaseoso A;  $C_{Ao}$  con la superficie del núcleo sin reaccionar;  $C_{Am}$  con la frontera entre la zona de reacción y la capa de producto;  $C_{Ao}$  en el volumen de la corriente gaseosa;  $C_{As}$  en la superficie exterior de la pastilla,  $\text{g-mol}/\text{cm}^3$ ; Caps. I, III, VI
- $C_A, C_{Ao}$     concentración del hidrógeno dentro de la pastilla y en la superficie de la pastilla respectivamente,  $\text{g-mol}/\text{cm}^3$ ; Cap. IV.1
- $\frac{C_1}{C_g}$         constante definida por la ec. 153
- $\frac{C_1}{C_g}$         concentración del gas en el tiempo promedio en el cual se encuentra con una partícula,  $\text{g-mol}/\text{cm}^3$
- $C_{gbN}$       concentración del gas (o burbuja gaseosa) saliendo del lecho;  $C_{gb}$  en la fase de burbuja;  $C_{ge}$  en la fase en emulsión;  $C_{gO}$  en la corriente gaseosa de entrada,  $\text{g-mol}/\text{cm}^3$
- $C_p$         calor específico del gas,  $\text{J}/\text{Kg } ^\circ\text{K}$
- $C_{p_c}$       capacidad calorífica del núcleo sin reaccionar,  $\text{cal}/\text{cm } ^\circ\text{K}$
- $C_{p_e}$       capacidad calorífica volumétrica de la capa de ceniza,  $\text{cal}/\text{cm}^3 - ^\circ\text{K}$
- $C_S$         concentración del reactante sólido;  $C_{So}$  valor inicial;  $C'_s$  en un grano sencillo,  $\text{g-mol}/\text{cm}^3$

$d_b$	diámetro de la burbuja, cm; Caps. I.4, IV.2
$d_B$	diámetro de la columna conteniendo el lecho, 6.1 cm
$d_c$	diámetro de la nube; $d_t$ del lecho, cm; Cap. IV.2
$dN_A/dt$	velocidad de formación o velocidad de transferencia de masa - por pastilla, g-mol/seg
$d_p$	diámetro de la partícula, cm
$D$	difusividad efectiva del reactante gaseoso en la capa de producto o ceniza; $D_{eA}$ en los Caps. IV.2, V; $D_e$ en el Cap. VI; - $D_z$ en la zona de reacción, $cm^2/seg$
$D_e$	difusividad efectiva de A en la pastilla porosa; $D_{eK}$ tipo Knudsen; $D_{eM}$ molecular ( $\epsilon D_M/\tau_0$ ); $D_g$ en la capa de producto de los granos individuales, $cm^2/seg$ ; Cap. III.2
$D_K$	difusividad Knudsen, $cm^2/seg$
$D_M$	difusividad molecular del reactante gaseoso; $D_A$ en el Cap. III.3; $D_{AB}$ en el Cap. IV.1; $D_{jA}$ en el Cap. V, $cm^2/seg$
$D_{eA}$	difusividad efectiva del reactante gaseoso A; $D_{eA}^*$ representativa; $D'_{eA}$ en la capa de ceniza de un grano sencillo, $cm^2/seg$ ; Cap. III.3
$E$	energía de activación, cal/g-mol
$\Delta E$	energía de activación; $\Delta E_{ind}$ por inducción, cal/g-mol
$E_D$	energía de activación aparente para la difusividad efectiva - $D_{eA}$ , cal/g-mol
$E_{ks}$	energía de activación para la constante de velocidad de reacción $\bar{k}_s$ ; $E_{k's}$ para $k's$ ; $E_{kv}$ para $kv$ , cal/g-mol; Cap. III.3
$E_S$	coeficiente de dispersión axial de los sólidos, $cm^2/seg$
$F$	velocidad de flujo volumétrico de los sólidos/unidad de área de sección transversal del lecho; $F_b$ para flujo ascendente; - $F_e$ para flujo descendente; $F_s$ para flujo de alimentación y de salida; $F_t$ para sólidos trazadores, $cm^3/cm^2 seg$ ; Cap. I.4
$F_g, F_p$	factor de forma de los granos y de la pastilla respectivamente (= 1, 2 y 3 para placas planas, cilíndricas y esféricas, - respectivamente)
$F(\vartheta)$ $\bar{f}_c$	factor de criterio dependiente de la angularidad, adimensional valor medio del factor de criterio, adimensional

$g$	aceleración de la gravedad, $\text{cm}^2/\text{seg}$
$g_F(X)$	función de conversión definida por las ecs. (96) y (102)
$G^g$	velocidad de flujo del gas/unidad de área de sección transversal del lecho; $G_b$ en la fase de burbuja; $G_e$ en la fase en emulsión, $\text{g-mol}/\text{cm}^2\text{seg}$ ó $\text{cm}^3/\text{cm}^2\text{seg}$ ; Cap. I.4
$G$	velocidad de flujo de masa del gas, $\text{Kg}/\text{seg}$ ; Cap. II.3
$G$	$= \rho_c C_{pe} T_o / a C_{So} (-\Delta H)$ , relación de la entalpia del núcleo sin reaccionar al calor de reacción; Cap. V
$h$	distancia desde el distribuidor, $\text{cm}$
$\bar{h}$	coeficiente de transferencia de calor, $\text{W}/\text{cm}^2 \text{ } ^\circ\text{K}$ , los subíndices R, C y O se refieren a la radiación, convección y global respectivamente
$h_c$	coeficiente de transferencia de calor por convección, $\text{cal}/\text{cm}^2\text{-seg } ^\circ\text{K}$
$h_R$	coeficiente de transferencia de calor por radiación, $\text{cal}/\text{cm}^2\text{-seg } ^\circ\text{K}^4$
$h_p$	coeficiente de transferencia de calor en la película gaseosa, $\text{cal}/\text{cm}^2 \text{ seg } ^\circ\text{K}$
$H$	término definido por la ec. 154
$\Delta H$	calor de reacción por mol de reactante gaseoso A, $\text{cal}/\text{g-mol}$
$-\Delta H_p$	calor de reacción por mol de reactante gaseoso A, $\text{cal}/\text{g-mol}$
$k, \bar{k}$	constantes de velocidad de reacción para los Caps. IV.1 y IV.2 respectivamente, $\text{cm}/\text{seg}$
$k$	constante de velocidad de reacción, $(\text{cm}^3/\text{g-mol})^{n-1} \text{ cm}/\text{seg}$ ; — Cap. III.2
$k$	constante de velocidad de reacción en la zona de reacción, — $\text{cm}^3/\text{g-mol seg}$ ; $k_1$ en la interfase cortante, $\text{cm}^4/\text{g-mol seg}$ ; — Cap. II.1
$k$	constante de velocidad de reacción adimensional ( $kR/D_e$ ); Cap. VI
$k_c$	constante de velocidad de reacción para la superficie de reacción (ec. 166), $\text{cm}/\text{seg}$
$k_e$	conductividad térmica efectiva del sólido, $\text{cal}/\text{cm seg } ^\circ\text{K}$ ; Cap. III.3

$k_e$	conductividad térmica efectiva de la capa de ceniza; $k_j$ conductividad térmica del volumen gaseoso, cal/cm seg $^{\circ}\text{K}$ ; Caps. V, VI
$k'$	conductividad térmica, W/cm $^{\circ}\text{K}$ ; Cap. II.3
$k_m$	coeficiente de transferencia de masa exterior, cm/seg
$k_{mA}$	coeficiente de transferencia de masa para el reactante gaseoso en la película gaseosa, cm/seg
$k_o$	factor pre-exponencial, $(\text{cm}^3/\text{g-mol})^{n-1}$ cm/seg
$k_s$	constante de velocidad en la superficie de reacción para el reactante sólido; $k_s^o$ factor de frecuencia para $k_s$ ; Cap. V, -- $\text{cm}^{3(m+n)-2}/\text{g-mol}^{m+n-1}$
$\bar{k}_s$	constante de velocidad de reacción equivalente basada sobre la superficie de reacción, $\text{cm}^4/\text{g-mol seg}$
$k'_s$	constante de velocidad de reacción basada sobre la superficie de reacción en el grano; $k_v$ sobre el volumen, $\text{cm}^4/\text{g-mol seg}$
$(K_{be})_b$	coeficiente de intercambio del gas entre la fase de burbuja y la fase en emulsión (ec. 184); $(K_{be})_{bs}$ del sólido (basado sobre el volumen de una burbuja), $\text{seg}^{-1}$ (ec. 189)
$K_o$	factor definido por la ec. 125
$(K_r)_b$	coeficiente global de velocidad para la reacción; $K_r$ definido por la ec. 190, $\text{seg}^{-1}$
$K_S$	coeficiente de intercambio de sólidos entre las fases de burbuja y de emulsión basado sobre la unidad de volumen del lecho, $\text{cm}^3\text{-sólido}/(\text{cm}^3\text{-lecho}) (\text{seg})$
$K_v$	constante de la velocidad de reacción definida por la ec. 9, $(\text{cm}^3/\text{g-mol})/\text{seg}$
$l$	ancho de la porción de ceniza con una cierta "y"; Cap. III.1
$L$	mitad del ancho de la porción de ceniza; los subíndices $p$ y $s$ del poro y del sólido respectivamente; Cap. III.1
$L$	calor de pirólisis, cal/g-mol; Cap. VI
$L'$	longitud del lecho, 0.067 m ; Cap. II.3
$L_f$	altura del lecho fluidizado, cm
$L_j$	altura del j-ésimo compartimento desde el distribuidor, cm
$L_m$	longitud de mezclado correspondiendo al flujo volumétrico y a circulación de sólidos descrita en el modelo 2, cm; Cap. I.4

$L_{mf}$	altura del lecho para una fluidización mínima, cm
$L_p$	longitud de poro por unidad de volumen, $cm^{-2}$
$m$	orden de reacción con respecto a la concentración del sólido
$M_A$	velocidad de reacción global del reactante gaseoso A, por partícula, g-mol/seg; Cap. III.3
$M_A$	peso molecular del hidrógeno, g/g-mol; Cap. IV.1
$M_{Ai}$	velocidad de consumo del reactante gaseoso A en el i-ésimo compartimiento calculada del balance de materia de sólidos; $M_{Ai}$ , calculada del balance de materia del gas, g-mol/cm <sup>2</sup> seg
$n$	orden de reacción con respecto a la concentración del gas
$n^o$	orden de reacción con respecto a la concentración del sólido
$N_A, N_B$	granos mol de A y B
$N_{sh}$	número de Sherwood modificado = $k_m/D_e (F_p V_p / A_p)$
$p_F(X)$	función de conversión para valores grandes de $\hat{G}_p$ definida por las ecs. 98-100; en el Cap. IV.1 por la ec. 157
$P$	presión, mm Hg (Cap. II.2); presión total, atm (Cap. III.2)
$q$	concentración del reactante sólido en un punto dentro del sólido poroso; $q_0$ inicialmente, g-mol/cm <sup>3</sup>
$Q$	velocidad de transferencia de calor, W
$r$	coordenada de la distancia perpendicular al movimiento de la reacción frontal en los granos individuales, cm; Cap. III.2
$r$	cualquier radio dentro de la pastilla; $r_c$ radio del núcleo sin reaccionar, cm; Cap. II.1
$r$	distancia desde el centro de la esfera; $\bar{r}$ radio del núcleo sin reaccionar; R radio de la partícula, cm; Cap. V
$r'$	coordenada radial, cm
$r_c$	distancia desde el centro de la esfera a la superficie del núcleo sin reaccionar; R radio de la partícula, cm; Cap. VI.3
$r'_c$	radio en la superficie de reacción del grano, cm
$r_c$	posición radial de la interfase de reacción; R radio de la pastilla sólida; Cap. VI.2
$r_g$	radio del grano, cm
$r_o$	radio; $\bar{r}_c$ definida por la ec. 137; $r_m$ en la frontera entre la zona de reacción y la capa de producto, cm; Cap. III.3

$r_p$	radio del poro; $r_{p0}$ radio del poro inicial, cm
$R$	radio exterior de la pastilla, cm; Cap. II.1
$R$	coordenada de distancia en la pastilla, cm; Cap. III.2
$R$	constante universal de los gases; $R$ en el Cap. III.3, cal/ -
$R$	g-mol $^{\circ}K$
$\bar{R}_{prom}$	velocidad de reacción promedio definida por la ec. 124, g-mol / (cm <sup>3</sup> /seg)
$R_p$	radio o mitad del espesor de la pastilla, cm
$R_s$	radio de la partícula (Cap. II.3); $R_o$ y $R'$ de la partícula es
	férica y del grano esférico respectivamente, cm; Cap. III.3
$S$	término definido por la ec. 155
$S_p$	área de superficie de reacción por unidad de volumen, cm <sup>-1</sup>
$S_t$	área de sección transversal del lecho; $S_{bi}$ de la fase de bur-
	buja en el i-ésimo compartimento, cm <sup>2</sup>
$t$	tiempo, seg
$\bar{t}$	tiempo medio de residencia de las partículas, seg
$t_{X=1}$	tiempo para la conversión completa, seg
$t_X^*$	tiempo adimensional para un dado grado de conversión
$T$	temperatura; $T_{Ai}$ entrada del gas; $T_{Ao}$ de salida del gas, $^{\circ}K$
$T_c$	temperatura en la superficie del núcleo sin reaccionar; $T_s$ en
	la superficie exterior de la partícula; $T_{tc}$ aparente en el --
	centro del reactor; $T_w$ de pared, $^{\circ}K$
$T_i$	temperatura inicial del sólido; $T_m$ en la frontera entre la zo
	na de reacción y la capa de producto; $T_o$ en el volumen de la
	corriente gaseosa, $^{\circ}K$
$T_m$	temperatura en la superficie sólida en movimiento; $T'_o$ en el -
	volumen de la fase gaseosa; $T_o$ en la capa de arcilla; Cap. VI
	.3 (exclusivamente)
$\Delta \bar{T}$	diferencia media de temperaturas; los subíndices F, S y A se
	refieren a la fuente, la partícula y el gas respectivamente
$u_{br}$	velocidad de la burbuja con respecto a la emulsión, cm/seg
$u_{mf}$	velocidad mínima de fluidización; $u_o$ velocidad superficial --
	del gas; $u_t$ velocidad final de las partículas fluidizadas, --
	cm/seg

$u_o$	velocidad superficial; $u_{mf}$ para una fluidización mínima, cm/seg
$U$	velocidad volumétrica del flujo gaseoso en el tubo de vaciado, $\text{cm}^3/\text{seg}$
$U_c$	$= T_c / T_o$
$v$	velocidad del movimiento constante de los perfiles de concentración, cm/seg; Cap. III.3
$v$	velocidad del gas basada sobre el área de sección transversal amular entre la pared del reactor y la partícula sólida, cm/seg; Cap. V
$v_A$	velocidad de reacción para la especie A (Cap. III.2); para el hidrógeno en el Cap. IV.1 (ec. 150), $\text{g-mol}/(\text{cm}^2/\text{seg})$
$V_B$	volumen del lecho, $\text{cm}^3$
$V_g, V_p$	volumen de los granos individuales y de la pastilla respectivamente, $\text{cm}^3$
$V_s$	volumen de las partículas en el lecho fluidizado, $\text{cm}^3$
$V_{S,i}$	volumen de las partículas sólidas en el $i$ -ésimo compartimiento, $\text{cm}^3/\text{cm}^2$
$W$	peso de la partícula sólida; $W_i$ antes de la reacción; $W_\infty$ después de la reacción, g-mol
$W_{bi}$	velocidad de flujo volumétrico ascendente (alimentación) desde el $i$ -ésimo compartimiento; $W_{ei}$ descendente, $\text{cm}^3/\text{seg}$
$x$	coordenada espacial
$x_A$	fracción mol del componente gaseoso A; $x_{Am}$ en la frontera entre la zona de reacción y la capa de producto; $x_{Ao}$ en el volumen de la corriente gaseosa; Cap. III.3
$x_A$	fracción mol del componente A; $x_{Ac}$ en la superficie del núcleo sin reaccionar; $x_{Ao}$ en el volumen de la corriente gaseosa; $x_{As}$ en la superficie exterior de la partícula; Cap. V
$X$	fracción del trazador sólido o conversión fraccionaria del sólido; $X_o = F_t/F_s$ ; $X_{out}$ conversión fraccionaria del sólido en el flujo de salida; Cap. I.4
$X$	conversión del reactante sólido; Caps. III, IV, V como $(-1-\xi_c^3)$
$X_g$	conversión fraccionaria del reactante gaseoso
$y$	coordenada espacial

$z$	espesor de la zona de reacción, cm; Cap. II.1
$z$	$= z k'_s C_{SO} / D_{eA}$ ; Cap. III.3
$Z$	distancia desde la superficie de la plancha, cm
$N_0$	número de perforaciones por unidad de área de superficie del distribuidor, $\text{cm}^{-2}$

#### LETRAS GRIEGAS

$\alpha$	definida por las ecs. 25-26
$\alpha$	cantidad adimensional, $kL_s/D_s$ ; Cap. III.1
$\beta$	concentración adimensional, $C/C_0$
$\beta$	$= (C_{A0} (-\Delta H_A) D_{eA}/k_e)(R/R_{k_s})$ ; $\beta_m = (C_{Am} (-\Delta H_A) D_{eA}/k_e)(R/R_{k_s})$
$\gamma_h$	$= (\rho c_s/aC_{SO})(R_k/R(-\Delta H_A))$
$\gamma_s, \gamma_p$	concentración adimensional, $C_s/C_0$ , $C_p/C_0$
$\delta$	cantidad adimensional, $D_s L_s/D_p L_p$
$\epsilon$	emisividad de la partícula, adimensional; Cap. II.3
$\epsilon$	porosidad de la pastilla (Caps. III.2, IV.1); $\epsilon_r$ inicial del reactante sólido; $\epsilon_p$ en la capa de producto; Cap. IV.1
$\epsilon$	fracción de espacio vacío en el lecho como un todo (Cap. I.4); $\epsilon_0$ en el Cap. IV.2; $\epsilon_{mf}$ para una fluidización mínima; $\epsilon_0$ fracción de espacio vacío inicial; Cap. III.3
$\epsilon$	porosidad de la capa de ceniza; $\epsilon_0$ de la partícula sin reaccionar; Cap. V
$\eta$	penetración adimensional, $y/L_s$
$\bar{\eta}$	penetración promedio
$\eta_m$	posición adimensional de la frontera entre la zona de reacción y la capa que ha reaccionado completamente
$\eta_s$	factor de efectividad para la superficie de reacción; $(\eta_s)_{\bar{r}_c}$ basado sobre $\bar{r}_c$
$\eta_v$	factor de efectividad para el volumen de reacción
$\theta$	$= k'_s C_{AO} t/R'$ ; Cap. III.3
$\theta$	coordenada azimutal dentro de la pastilla; Cap. VI.2

- $\theta_s = k_s(T_0) C_{A_0}^n C_{S_0}^{m-1} t/R$   
 $\lambda$  ancho adimensional,  $l/L_s$   
 $\nu$  relación del gradiente de concentración del gas en la zona de reacción con el producto de interfase al gradiente lineal medio a través de la zona.  
 $\xi$  distancia adimensional,  $x/L_s$ ; Cap. III.1  
 $\xi_c = r_c/R$ ; Cap. V  
 $\rho$  densidad,  $Kg/cm^3$ ; Caps. II.3, III.3  
 $\rho$  coordenada radial dentro de la pastilla haciendola adimensional por la división entre el radio de la pastilla; Cap. VI.2  
 $\rho_c$  densidad del núcleo sin reaccionar,  $g\text{-mol}/cm^3$   
 $\rho_m$  densidad molecular del sólido,  $g\text{-mol}/cm^3$   
 $\rho_p$  densidad del sólido,  $g/cm^3$   
 $\sigma$  constante de Stefan-Boltzmann,  $W/m^2 \text{ } ^\circ K^4$ ; Cap. II.3  
 $\hat{\sigma}$  módulo de reacción gas-sólido definido por la ec. 87  
 $\hat{\sigma}$  módulo de reacción gas-sólido generalizado definido por la —  
 ec. 101; en el Cap. IV.1 por la ec. 161  
 $\tau$  tiempo adimensional,  $D_s t/L_s^2$   
 $\tau_0$  factor de tortuosidad;  $\tau$  en el Cap. IV.1  
 $\phi$  integral,  $\int_0^\tau \gamma_p d\tau$   
 $\phi_s = R a \bar{k}_s C_{S_0}/D_{eA}$ ;  $\phi'_s = R a k'_s C'_{S_0}/D'_{eA}$   
 $\chi$  difusividad térmica,  $cm^2/seg$ ; Cap. II.3  
 $\chi_{Ai}$  fracción mol del reactante gaseoso A en el i-ésimo compartimiento ( $= C_A / C$ )  
 $\psi$  función de  $m$  y  $n$ ; Cap. II.1  
 $\psi$  concentración adimensional del reactante gaseoso; Cap. III.2  
 $\omega_c = x_{Ac} / x_{A_0}$

## I. DESCRIPCION DE LOS FENOMENOS QUE OCURREN

Los sistemas de reacción no-catalíticos sólido-fluido son de considerable importancia industrial y se encuentran fácilmente en las industrias química y metalúrgica. Ejemplos son la reducción del óxido de hierro o la oxidación del hierro por vapor, la calcinación y fundición de minerales, la combustión de combustibles sólidos y propulsores sólidos, la gasificación del carbón mineral o aceite arcilloso, la regeneración de catalizadores, por mencionar unos cuantos. Semejantes sistemas de reacciones heterogéneas ocurren en varios tipos de reactores -- que usualmente son extremadamente complejos y que muchas veces fallan al revelar el verdadero mecanismo a causa de el gran número de variables involucradas.

El diseño afortunado de un reactor depende grandemente sobre un conocimiento de datos de velocidades reales. Las velocidades de reacciones heterogéneas cambian muchas veces en condiciones bajo las cuales el experimento es realizado. Los efectos físicos tales como la difusión y la transferencia de calor pueden dar por resultado una expresión de velocidad de reacción errónea si no son calculadas correctamente para ello. El orden de reacción, la energía de activación y la selectividad determinadas pueden ser también engañosas que, si son usadas en un escalamiento, el resultado puede ser una planta de operación desastrosa. Esto es por lo tanto importante al hacer un esmerado estudio de la interacción y al aislar los efectos físicos de los procesos puramente químicos.

A pesar de la importancia industrial de las reacciones sólido-flu

do, en esto vienen siendo relativamente pocos los estudios aprovechables sobre cinéticas química y velocidades de transferencia de masa y energía en sistemas heterogéneos no-catalíticos. En parte esto es debido a las relaciones intrínsecas entre las velocidades de reacciones químicas y las velocidades de transferencia de masa y energía. Igualmente para un sistema de reacción isotérmico, las velocidades de reacción globales están influidas no sólo por la velocidad de las reacciones químicas ocurriendo en/o con la superficie de un sólido, y por las velocidades de transferencia de masa de fluidos a través de el sólido también como a través de la película de fluido circundante al sólido, pero también por factores tales como la reactividad del sólido de orientación cristalina, tamaño de cristales, características de superficie, impurezas, etc.

No obstante, parece evidente que la reacción sólido-fluido tomando lugar sobre una superficie puede depender en esto de la adsorción química de los reactantes fluidos. Muchas características de cinéticas de reacciones heterogéneas sólido-gas pueden ser aplicadas (1,2,4) por éstas hipótesis y la aplicación de la isoterma de adsorción de Langmuir. Una superficie de reacción de sistemas sólido-fluido puede ser considerada para consistir de los siguientes pasos: (1) la difusión de los reactantes fluidos a través de la película que circunda al sólido, (2) la difusión de los reactantes fluidos a través de la capa de sólido poroso, (3) la adsorción de los reactantes fluidos con la superficie del reactante sólido, (4) la reacción química con la superficie del sólido, (5) la desorción de los productos fluidos de la superficie de reacción del sólido, y (6) la difusión de el producto separandose -

de la superficie de reacción hasta los medios del sólido poroso y a través de la película fluida circundando al sólido. Después de que estos pasos toman posición consecutivamente, si cualquiera de los pasos anteriores es más lento que todos los otros, el paso llega a ser el que determina la velocidad de reacción. Sin embargo, el paso simple de la determinación de la velocidad del proceso son los casos limitados; la mayoría de las reacciones sólido-fluido están influenciadas simultáneamente por más de un paso.

### I.1. CLASIFICACION DE LAS REACCIONES SOLIDO-FLUIDO

Aunque hay un número diverso de sistemas de reacción sólido-fluido, es posible la clasificación para el grupo de los fenómenos lógicos en dos formas: Una agrupación está basada sobre la combinación de la fase del reactante y el producto, y la otra agrupación está basada sobre la forma por la cual una reacción progresa.

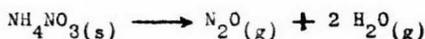
#### I.1.1. CLASIFICACION BASADA SOBRE LAS FASES EN LAS CUALES SE PRESENTAN DIVERSAS ESPECIES

Las reacciones sólido-fluido no-catalíticas, pueden ser representadas por uno de los siguientes esquemas.

- Reactante sólido  $\longrightarrow$  Productos fluidos (A)
- Reactantes sólidos  $\longrightarrow$  Productos fluido y sólido (B)
- Reactantes fluido y sólido  $\longrightarrow$  Productos fluidos (C)
- Reactantes fluido y sólido  $\longrightarrow$  Productos sólidos (D)

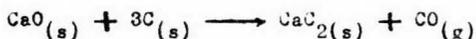
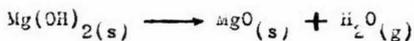
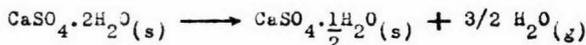
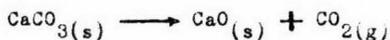
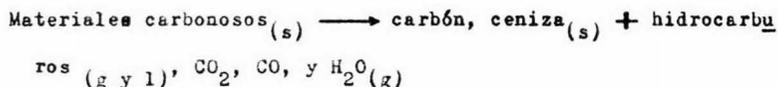
Reactantes fluido y sólido  $\longrightarrow$  Productos fluido y sólido (E)

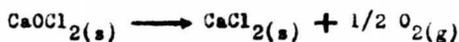
Algunos ejemplos de la reacción tipo A son la pirólisis de materiales carbonosos, la combustión de propulsores de doble-base, y la descomposición térmica de varios compuestos orgánicos e inorgánicos, especialmente explosivos tales como,



Bajo ciertas condiciones, el reactante sólido se descompone gradualmente desde la superficie exterior hacia el centro al mismo tiempo emitiendo productos fluidos. A temperaturas mucho más altas que la temperatura de descomposición, la reacción puede ocurrir en la superficie como también en el interior del sólido.

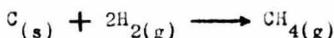
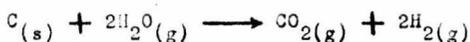
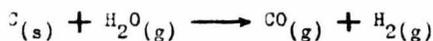
Muchos ejemplos para la reacción tipo B pueden ser citados de la pirólisis y descomposición térmica de materiales orgánicos e inorgánicos. Algunas de las reacciones típicas son la pirólisis de materiales carbonosos, la calcinación de carbonatos, la deshidratación de hidróxidos e hidratos, y la eliminación del agua cristalina de los compuestos cristalinos, etc.



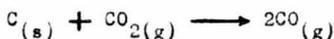
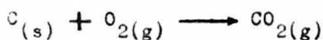


Las reacciones del tipo C son numerosas y de gran importancia industrial. Combustiones y gasificaciones de materiales carbonosos y la oxidación de otros compuestos sólidos son ejemplos típicos de ésta clase de reacciones. Ellas son:

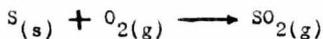
Gasificación de materia carbonosa



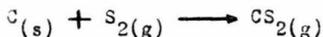
Combustión de materia carbonosa



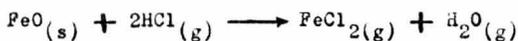
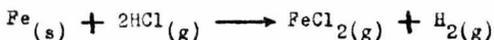
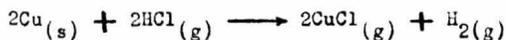
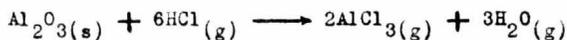
Oxidación del azufre



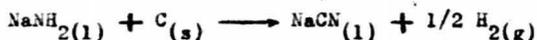
Producción de disulfuro de carbono



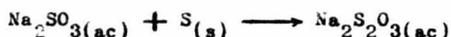
Halogenación de metal y óxido metálico



Formación de cianuro de sodio a partir de sodamida

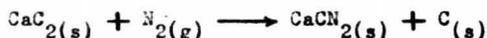


Otros ejemplos de reacciones del tipo C son aquellas entre sólidos (metálicos) e iones en soluciones acuosas



La reacción en resinas de intercambio iónico pueden también ser clasificadas bajo éste grupo.

Un ejemplo típico del tipo de reacción D es la nitrogenación del carburo de calcio para producir la cianamida



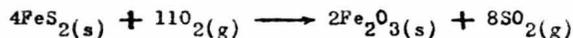
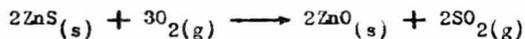
Otros ejemplos son la reacción de oxidación de metales, tales como



y la quimisorción de gas o líquido sobre adsorbentes sólidos.

Las reacciones del tipo E son una forma más general de reacciones heterogéneas no-catalíticas sólido fluido en las cuales los componentes reactantes y productos existen en ambas fases sólida y fluida. La calcinación de sulfuros para formar óxidos, la reducción de óxidos metálicos y los procesos de vapor-hierro para producir hidrógeno son los ejemplos típicos de éste tipo de reacción:

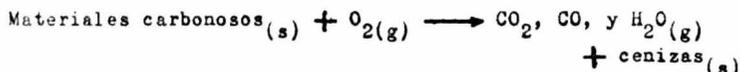
Calcinación



Reducción de óxidos metálicos



Combustión de materiales carbonosos,



### I.1.2. CLASIFICACION DE ACUERDO CON LA FORMA POR LA CUAL LA REACCION PROGRESA

La reacción heterogénea no-catalítica sólido-fluido puede ser clasificada por la forma por la cual ocurre la reacción química. Esta clasificación está por lo tanto dependiendo sobre las condiciones de los sistemas, tales como la estructura interna del sólido, las velocidades relativas de las reacciones químicas, y la difusión de los reactantes y productos así como también de la geometría del sólido. Consideramos cuatro casos diferentes.

#### I.1.2.1. REACCIONES HETEROGENEAS

Cuando la porosidad del sólido sin reaccionar es muy pequeña tanto que el sólido es prácticamente impenetrable a los fluidos reactivos, las reacciones suceden con la superficie de el sólido o con la interfase entre el sólido sin reaccionar y la capa de producto poroso. - También, cuando la velocidad de la reacción química es muy rápida y la difusión es lo suficientemente baja, la zona de reacción está estrechamente confinada a la interfase entre el reactante sólido sin reaccio-

nar y el producto. Semejante reacción puede ser considerada una superficie de reacción heterogénea. Al analizar las reacciones de éste tipo se aplica el modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose (3,8).

#### I.1.2.2. REACCIONES HOMOGENEAS

En muchos casos, podemos suponer que el sólido contiene el suficiente espacio vacío para el libre paso del fluido reactante y el producto fluido (que la difusividad de cada componente a través de el sólido es grande), y que los reactantes sólidos están distribuidos homogéneamente por toda la fase sólida. Entonces esto puede ser razonable para considerar que las reacciones entre componentes sólido y fluido están ocurriendo homogéneamente en toda la fase sólida. Para tales casos, se emplea el modelo homogéneo al analizar la reacción entre el sólido y el fluido.

#### I.1.2.3. REACCIONES ACOMPAÑADAS DE CAMBIOS DE FASE DE LOS COMPONENTES O CON EVOLUCION DE VOLATILES

En algunos casos, anteriores a las reacciones químicas, el cambio de fase del componente sólido toma lugar debido a la mala conducción -- del calor en un sistema de reacción exotérmica. Los reactantes sólidos simplemente se funden o antes se subliman siendo conducidos hacia el -- contacto con los reactantes fluidos. Al cambio de fase puede proseguir con la pirólisis o devolatilización la cual frecuentemente se asocia -- con la gasificación y combustión de combustibles fósiles sólidos. En ta les casos, una reacción homogénea en fase vapor toma lugar alrededor de

la superficie del sólido, o en la capa de producto sólido formada alrededor del sólido sin reaccionar.

#### 1.1.2.4. CASOS INTERMEDIOS ENTRE LOS CASOS 1, 2, y 3

En los casos prácticos, la distribución de el reactante sólido en la fase sólida no puede ser considerada homogénea en la escala molecular. Sin embargo, los reactantes sólidos pueden ser considerados como un conjunto de pequeñas masas de reactante distribuída por toda la fase sólida. Las velocidades de reacción entre cada pequeña masa de reactantes sólidos y reactantes fluidos que se difunden dentro del sólido puede ser descrito por uno de los casos mencionados anteriormente. La velocidad de reacción global depende de la distribución de las pequeñas masas del sólido reactante en el sólido, la estructura del sólido, las velocidades de reacción intrínsecas, y de las propiedades del transporte de los fluidos reactantes en el sólido.

En el análisis de las reacciones heterogéneas no-catalíticas sólido-fluido, debemos primero seleccionar un modelo comprensible el cual daría una ilustración razonable de los resultados fenomenológicos. Entonces establecemos un grupo de ecuaciones basadas sobre el modelo seleccionado para obtener una relación cuantitativa entre las diferentes variables en el sistema.

#### 1.2. EL ORDEN DE LAS REACCIONES SOLIDO-FLUIDO

Considerando el caso más simple de sistemas de reacción sólido-fluido, esto es, una reacción no-catalítica isotérmica equimolal de el

tipo:



Cuando las velocidades de difusión a través de la película del fluido y del sólido poroso son muy rápidas, la velocidad global de una reacción sólido-fluido es solamente controlada por la reactividad química inherente del reactante sólido. Basandonos en la isoterma de adsorción de Langmuir, es cualitativamente posible describir el mecanismo de reacciones heterogéneas no-catalíticas sólido-fluido bajo esta condición. Sin embargo, dependiendo del mecanismo, la ecuación de velocidad resultante implica más de dos constantes arbitrarias y algunas veces hasta siete (2). En la selección de estas constantes para cada mecanismo, la curva representando la ecuación de velocidad de el mecanismo favorecido la cual es la más conveniente a los datos experimentales es seleccionada. A causa de la inevitable dispersión intrínseca de los datos experimentales, es poco claro que el significado de algunos ejemplos pueda ser atribuido a la magnitud de las constantes de equilibrio en adsorción, al factor de frecuencia, a la energía de activación aparente, etc., obtenidos para el propósito de tales ecuaciones multi-constantes.

Frecuentemente, la diferencia en un propósito puede ser tan insignificante que ésta es muy difícil de determinar si es debida simplemente al error experimental o debida exactamente a la diferencia en el mecanismo.

Para propósitos de diseño, la ecuación de velocidad de orden  $n$  puede convenir satisfactoriamente a los datos cuando la velocidad controla los fenómenos de superficie de una reacción sólido-fluido. Basa-

da sobre la isoterma de adsorción, el orden de las reacciones sólido-gas puede demostrarse que varía desde cero a dos dependiendo sobre si el reactante gaseoso está fuertemente adsorbido o débilmente adsorbido. Estudios experimentales indican que muchas reacciones sólido-gas que tienen el mismo grado que el orden de reacción, dependen de la reactividad química, la presión, la temperatura, etc. (1,4).

Así, la velocidad de reacción para el componente fluido A,  $r_A$ , y para el reactante sólido S,  $r_S$ , puede ser representada como

$$r_A = ar_S = -ak_S C_S^m C_A^n \quad \text{ó} \quad -ak_V C_S^m C_A^n$$

donde, el coeficiente estequiométrico,  $a$ , es el número de moles del componente fluido A que reacciona con 1 mol de reactante sólido S, y  $m$  y  $n$  son el orden de reacción con respecto al reactante sólido S, y al reactante fluido A, respectivamente.  $k_S$ ,  $k_V$  son las constantes de velocidad de reacción basadas en el área de superficie de reacción y el volumen sólido reaccionando, respectivamente. Dependiendo sobre el caso particular bajo consideración, la reacción puede ser considerada como reacción de superficie o reacción de volumen. Consecuentemente las unidades de  $r_A$  ó  $r_S$  dependen de la expresión de velocidad, normalmente, si  $k_S$  es usada la velocidad de reacción está en moles por unidad de tiempo por unidad de área de superficie mientras que si  $k_V$  es usada la velocidad de reacción está en moles por unidad de tiempo por unidad de volumen. A diferencia de una reacción catalítica sobre superficie sólida, la mayoría de las reacciones con superficie sólida no pueden ser en realidad reversibles, puesto que el fenómeno de los sólidos depositados en la reacción inversa no es necesariamente estipular el producto sólido con una estructura que sea exactamente la misma como aquella

de el reactante sólido inicial en la reacción anterior. Esto es observado en un número de reacciones sólido-gas las cuales pueden ser conocidas al exceder su equilibrio termodinámico normal (5-7,14). Sin embargo, es posible proporcionar un término adicional para explicar el impedimento del equilibrio. Si bien esto es particularmente conveniente para las reacciones de primer orden, puede llegar a ser muy complicado para otros orden de reacciones.

### I.3. EL PAPEL DEL MEZCLADO DE SOLIDOS EN LAS CINETICAS DE REACCION EN LECHOS FLUIDIZADOS

El sólido en un lecho fluidizado está, en general, expuesto a un gas de rápida y extensa fluctuación en su composición química.

Estudios de Kunii y Davidson, demostraron que una partícula sólida puede algunas veces ser expuesta brevemente a la temperatura en la fase de burbuja diferenciándose por varios cientos de grados de la temperatura de la fase densa (10).

A priori, no hay razón para esperar que las cinéticas de las reacciones en un reactor de lecho fluidizado puedan ser formuladas con buen éxito a partir de cinéticas de reacciones diferenciales obtenidas para un sólido expuesto a un gas teniendo una composición y una temperatura constante en un determinado tiempo. En los siguientes ejemplos, ponemos de manifiesto que semejantes cinéticas de reacciones diferenciales son una guía inútil para la convertibilidad en el lecho fluidizado.

### I.3.1. GASIFICACION DEL CARBON CON VAPOR

Dent (11) estudió la reacción del carbón con vapor a la presión atmosférica en un lecho fijo de 23 cm. de profundidad, calentando exteriormente a una velocidad de entrada del vapor de 10 cm/seg. La descomposición del vapor surge hasta aproximarse a un máximo cercano al 60% alrededor de los 1,100°C. Sin embargo, cuando se adicionó carbonato de sodio al lecho fijo, éste alcanzó descomposiciones de vapores superiores al 99%, correspondiendo al equilibrio termodinámico. El carbonato de sodio presente inhibe la velocidad de grafitización de la superficie del carbón. En experimentos sobre el equilibrio entre coques, CO, y CO<sub>2</sub> (11,12), un coque normal proporciona el equilibrio del grafito, mientras que el equilibrio para un carbonato de sodio coquizado indica una superficie de mayor energía libre.

El hidrógeno tiene un marcado efecto en retardar la velocidad de gasificación del vapor. Cerca de la salida de un lecho fijo, la velocidad de grafitización superficial alcanza a la velocidad de gasificación del vapor, limitando la descomposición del vapor en un lecho fijo experimental.

Considerando lo anterior, se encontró carbón no-catalítico y la descomposición del carbón fué de un 99.6% a 1,050°C en un lecho fluidizado (11). Al graficar contra la temperatura los datos del lecho fluidizado en la figura 1, y haciendo lo mismo con los datos para el carbonato de sodio coquizado en el lecho fijo obtenemos un diagrama de el procedimiento.

La hipótesis de Dent es que de la cubierta a la base, el mezclado

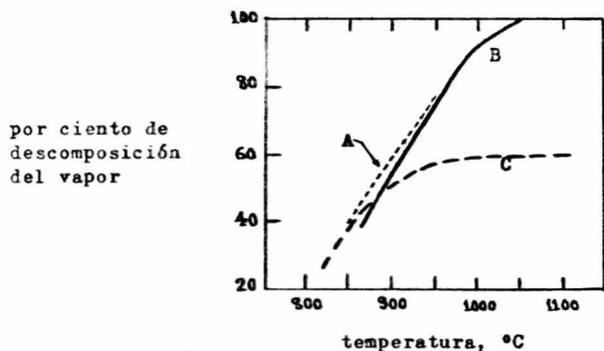


Fig. 1. Cinética de la reacción integral vapor-carbón.  
 (A) lecho fijo con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
 (B) lecho fluidizado  
 (C) lecho fijo

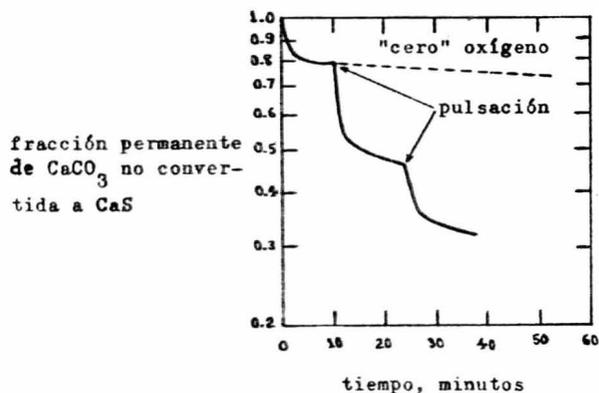


Fig. 2. Cinética diferencial para la reacción de dolomita medio calcinada a  $600^\circ\text{C}$  con 5% de  $\text{H}_2\text{S}$ , 3% de  $\text{CO}_2$ , 10% de  $\text{H}_2$ , y  $\text{N}_2$ .  
 --- gas conteniendo centésimas de % de oxígeno  
 — dos pulsaciones de un gas conteniendo aproximadamente 0.3% de  $\text{O}_2$ , cada pulsación dura alrededor de 10 seg.

del carbón en el lecho fluidizado conservó la actividad superficial — porque cada partícula de carbón pasó frecuentemente hasta una zona de mayor presión parcial de vapor y de menor presión parcial de hidrógeno, donde la velocidad de gasificación del vapor es superior en comparación con la velocidad promedio en el lecho. Esto explica que el metano — producido a partir de la gasificación del carbón en un lecho fluidizado pueda ser considerable al que parecería posible si fuera supuesto — que la reacción para formar metano está limitada por aproximarse al equilibrio grafito-hidrógeno. La concentración de metano a la salida de un lecho fluidizado gasificado al parecer está en un casi-equilibrio — con un carbón de energía libre superior al grafito por varias Kilocalorías por gramo-mol (14,15).

El metano producido en un lecho gasificado como el de Lurgi, está por debajo del equilibrio del grafito (14). Uno no esperaría que fuera posible la convertibilidad en el modelo de reactor de lecho gravitando a partir de reacciones cinéticas diferenciales de las más comunes, para el sólido en un reactor en movimiento a través de una graduación — continua en el gas ambiental y usualmente a través de un gradiente en la temperatura.

### 1.3.2. CALDERA DE FLUIDO CALIENTE

Estudios de la gasificación de lechos fluidizados conducidos a menores presiones (14,16), llevan a la impresión de que sólo dos formas de operación fueron consideradas (17).

Una posibilidad sería el operar a una temperatura relativamente —

baja en un lecho profundo de un sólido con poco contenido de carbón. -  
Por ejemplo un lecho de 40 ft. de profundidad con carbón al 20% puede  
proporcionarnos velocidades de gasificación económicas a 30 atm. y ---  
950°C. La utilización del carbón sería la adecuada aún cuando la ceniza  
desechada contendría 20% de carbón.

Una segunda posibilidad surge a una temperatura segura, la cual -  
es mayor al estar a niveles superiores de carbón. Un lecho superficial  
con un gran contenido de carbón, alrededor del 70 al 80%, proporciona  
resultados económicos a 1,050°C, como lo indica la figura 1, lo cual --  
nos daría una descomposición casi completa del vapor.

Los experimentos de éstas dos formas de operación fueron llevados  
a velocidades de fluidización cercanas a 1 ft/seg., para disminuir los  
costos. Godel descubrió una técnica para explotar la clara tendencia -  
de la ceniza del carbón mineral para extraerse de un lecho de gasifica  
ción con un gran contenido de carbón, aplicandola en la caldera de --  
fluido caliente (18,19), la cual tiene un lecho fluidizado conteniendo  
principalmente coque colocado sobre una parrilla movable. El lecho es-  
tá alrededor de 1,100°C, y la alimentación de carbón mineral al lecho  
a 3/4 in., siendo rápidamente devolatilizado para formar partículas de  
coque. El lecho está fluidizado con aire y con un poco de vapor de al-  
rededor de 10 ft/seg., el coque es gasificado para obtener un gas pro-  
ductor, probablemente teniendo un calentamiento estimado entre los 120  
y 150 Btu/ft.<sup>3</sup> normales. A medida que una partícula de coque es gasifi-  
cada la ceniza es liberada. La ceniza forma aglomerados conteniendo po-  
co carbón, los cuales sumergen a la parrilla a un foso de ceniza. Ini-  
cialmente, las aglomeraciones son finamente esféricas y se sumergen só-

lo cuando alcanzan un tamaño más grande que la fuerza de fluidización del aire.

La película de Kunii (10) demostrando las partículas de carbón caliente en una burbuja de aire pasando hasta una fase densa de carbón - fuertemente enfriado indican que una característica de los procesos de aglomeraciones de ceniza que ocurren en el fluido caliente son una repetición de la exposición de la ceniza a una temperatura considerablemente superior a la temperatura promedio de la gasificación del coque en el lecho. El fluido caliente puede alcanzar utilidades altas del carbón, típicamente más allá del 99%, y esto puede ser a que la exposición intermitente de la ceniza a grandes temperaturas es un factor importante de contribución a ésta capacidad. De la figura 1, observamos que el fluido caliente puede proporcionar gran descomposición del vapor, produciendo una aglomeración de ceniza en el lecho fluidizado, - obteniéndose un gasificador para potencia gaseosa con un gas puro de - bajo contenido en B.t.u. para turbinas gaseosas de potencia industrial.

### 1.3.3. REACCION DEL SULFURO DE HIDROGENO CON DOLOMITA MEDIO CALCINADA

Cuando tenemos una breve exposición de la dolomita medio calcinada (20) a un gas conteniendo oxígeno se puede tener un marcado efecto en el comportamiento cinético a 600°C. La figura 2, ilustra el efecto de dos pulsaciones del gas conteniendo alrededor de 0.3% de oxígeno, - cada pulsación durando 10 segundos. La introducción de oxígeno a niveles cercanos al 0.5% simplemente alteran la conversión, pero sólo en - un pequeño porcentaje, por lo cual la reacción es insegura.

Un combustible gaseoso producido por gasificación de aceite o carbón mineral, en general contiene una pequeña cantidad de oxígeno. La desulfurización del gas en un lecho fluidizado puede ser esperada al destruir éste oxígeno a través de la combustión, pero algo de oxígeno estará presente cerca de la entrada del gas. Un lecho operando a 600°C tendrá mayor realización de la que uno pueda esperar sin el conocimiento del comportamiento revelado en la figura 2.

#### I.3.4. REACCION DEL SULFURO DE HIDROGENO CON CAL (CaO)

La figura 3 demuestra los datos para la obtención de azufre por cal (21), basándose en la gasificación de residuos del petróleo con -- aire en un lecho fluidizado de cal. La eficiencia es observada que disminuye conforme la temperatura excede de 900°C. Nada en la cinética de la reacción diferencial con las cuales hemos obtenido (22,23) para la reacción del  $H_2S$  y la dolomita totalmente calcinada,  $CaO - MgO$ , sugiere esta declinación en la realización. Moss (21), cree que tal declinación está relacionada con la presencia de aire en la base del lecho, debido que al introducir petróleo en casi 15 cm. superiores a la entrada de aire, supone que el aire calienta el  $CaS$  en presencia de -- carbón para formar  $CaO$  con desprendimiento de  $SO_2$  en la parte inferior de el lecho.

#### I.3.5. REACCION DEL DIOXIDO DE AZUFRE CON CAL

Jonke (24) observó que partículas de cal de un lecho fluidizado --

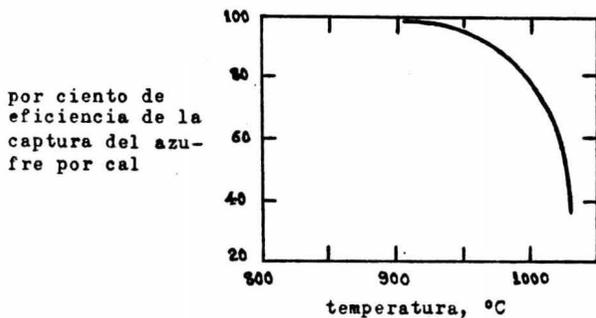


Fig. 3. Captura del azufre durante la gasificación de un aceite residual por el aire a la presión atmosférica en un lecho fluidizado de cal a 120 cm./seg. (profundidad del lecho = 38 cm.; partículas = 800-1200 micrones). velocidad del aire = 35% de la estequiométrica.

manifiestan típicamente una distribución uniforme del azufre desde la superficie exterior hacia el centro. En contraste, existe una diferencia de concentraciones del azufre entre la superficie y el centro de una partícula de cal expuesta a una mezcla de  $\text{SO}_2$  y aire. Los gases son necesarios para reducir moderadamente la conversión del  $\text{CaSO}_4$  a  $\text{CaO}$  con desprendimiento de  $\text{SO}_2$ . La distribución uniforme del azufre en partículas en el lecho fluidizado resultan de su exposición intermitente para reducir los gases presentes en regiones locales del lecho fluidizado, a pesar de que la combustión del aire es más que estequiométrica siendo alimentado en la base del lecho. El rango de temperatura óptima para la separación del azufre es alrededor de  $800^\circ$  a  $850^\circ\text{C}$ . Nada revelan los datos cinéticos obtenidos por la extracción de  $\text{SO}_2$ .

Se llega a la conclusión, de que los resultados en un lecho fluidizado no se pueden anticipar de los datos de la velocidad de reacción de los ejemplos usados.

Los experimentos de cinética diferencial en los cuales el gas está variando pueden jugar un papel importante en la formación de la cinética de reacciones de lecho fluidizado. Como una primera aproximación a una típica situación de muchos lechos fluidizados de sólido fino, el gas podría ser ciclado entre la composición de salida y la de entrada.

#### I.4. EL EFECTO DEL MEZCLADO DE SÓLIDOS SOBRE REACCIONES NO-CATALÍTICAS SÓLIDO-GAS EN UN LECHO FLUIDIZADO

La técnica de fluidización puede ser usada en el tratamiento

de muchas reacciones no-catalíticas para predecir la realización, el diseño y el escalamiento de reactores de lecho fluidizado. Los modelos de reactor para sistemas no-catalíticos son en general más difíciles de construir que aquellos para sistemas catalíticos debido primeramente al extenso rango de variación en las condiciones de operación, reactividades y propiedades de las partículas sólidas durante su permanencia en el lecho. Las partículas pueden contraerse en tamaño, cambiar de posición y temperatura, separarse, en forma consecutiva en el lecho. Así, en contraste a los sistemas de reacción catalíticos en donde sólo el fenómeno en fase gaseosa es de importancia primaria, los problemas de la fase sólida en los sistemas no-catalíticos tales como el mezclado de sólidos, la circulación de sólidos, la distribución del tiempo de residencia del sólido, las actividades de los reactantes, etc., deben de ser considerados también.

El modelo de burbuja compuesto es aplicado al fenómeno de mezclado de sólidos en un lecho fluidizado en el orden a demostrar como el mezclado de los sólidos afecta la realización de el sistema de reacción no-catalítico.

#### 1.4.1. ANÁLISIS DEL MEZCLADO DE SÓLIDOS POR EL MODELO DE BURBUJA COMPUESTO

El mezclado de sólidos y la circulación de sólidos en un lecho fluidizado pueden ser considerados como los efectos combinados de dos contribuciones:

1. El mezclado en la fase en emulsión debido al movimiento de pulsación de los sólidos.

2. El mezclado originado por el flujo ascendente de las burbujas y el flujo volumétrico descendente de los sólidos en la fase en emulsión.

Esta forma de establecer el mezclado en un modelo de circulación densa de sólidos en movimiento y estar inducido principalmente por la continua alimentación y salida de sólidos, y por el crecimiento de burbujas las cuales obtaculizan a las partículas finas a la zaga en sus movimientos, permite después el cambio continuo de sólidos entre las fases - de burbuja y en emulsión.

En el modelo de burbuja compuesto (25), un lecho fluidizado está representado por  $2n$  números de compartimientos,  $n$  compartimientos representando la fase en emulsión en series y los otros  $n$  compartimientos representando la fase de burbuja la cual está también en series. - Lo anterior está demostrado en la figura 4. Los sólidos en cada compartimiento están considerados que son mezclados totalmente. La extensión del mezclado de sólidos debida al movimiento de pulsación de los sólidos descrito en la forma de mezclado 1 está caracterizada por la longitud de mezclado  $L_j$ , que es, la altura de cada compartimiento. En la fase de burbuja, los sólidos son llevados hacia la zona superior como -- una parte del movimiento de las burbujas en formación desde el compartimiento  $2j$ -ésimo a el compartimiento  $(2j + 2)$ -ésimo. Esto establece el movimiento descendente de los sólidos en la fase en emulsión desde el compartimiento  $(2j + 1)$ -ésimo a el compartimiento  $(2j - 1)$ -ésimo.

Los sólidos son alimentados hasta el fondo del lecho a una velocidad de flujo volumétrico constante  $F_s$  (alimentación concurrente) como es demostrado en la figura 4, y el movimiento ascendente a través del

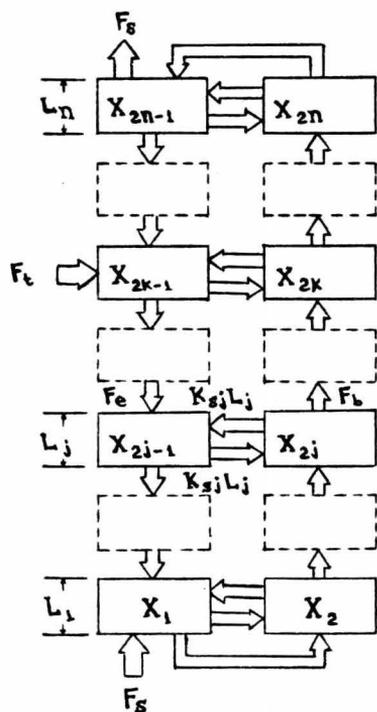


Fig. 4. El modelo de burbuja compuesto para un reactor con lecho fluidizado (número par de compartimientos representan la fase de burbuja y número non de compartimientos representan la fase en emulsión).

lecho a la misma velocidad de flujo neto  $F_s$ . Así, la siguiente relación influye entre la velocidad total de flujo de sólidos ascendentes  $F_b$  y la velocidad de flujo de sólidos descendentes  $F_e$ :

$$F_e = F_b - F_s \quad (1)$$

Para una alimentación a contracorriente,  $F_s$  conviene que sea negativa.

El cambio de sólidos entre la fase de burbuja y la fase en emulsión está caracterizado por el coeficiente de intercambio de sólidos  $K_s$  basado sobre el volumen unitario del lecho. El sólido trazador es alimentado al compartimiento  $(2k - 1)$ -ésimo en la fase en emulsión como - lo demuestra la figura 4.

Entonces, el balance de materia de los trazadores sólidos proporciona las siguientes ecuaciones diferenciales simultáneas de primer orden para la fracción del trazador sólido  $X_i$  en cada compartimiento:

$$\begin{pmatrix}
 D + \frac{F_b + K_{s,1}L_1}{V_{s,1}} & -\frac{K_{s,1}L_1}{V_{s,1}} & -\frac{F_e}{V_{s,1}} & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\
 -\frac{F_b + K_{s,1}L_1}{V_{s,1}} & D + \frac{F_b + K_{s,1}L_1}{V_{s,2}} & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & D + \frac{F_e + K_{s,2}L_2}{V_{s,3}} & -\frac{K_{s,2}L_2}{V_{s,3}} & -\frac{F_e}{V_{s,3}} & \dots & 0 & 0 & 0 \\
 0 & -\frac{F_b}{V_{s,4}} & -\frac{K_{s,2}L_2}{V_{s,4}} & D + \frac{F_b + K_{s,2}L_2}{V_{s,4}} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\
 \hline
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & D + \frac{F_e + K_{s,n}L_n}{V_{s,2n-1}} & -\frac{F_b + K_{s,n}L_n}{V_{s,2n-1}} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & -\frac{F_b}{V_{s,2}} & -\frac{K_{s,n}L_n}{V_{s,2n}} & D + \frac{F_b + K_{s,n}L_n}{V_{s,2n}}
 \end{pmatrix}
 \begin{pmatrix}
 X_1 \\
 X_2 \\
 X_3 \\
 X_4 \\
 \vdots \\
 X_{2n-1} \\
 X_{2n-1} \\
 X_{2n}
 \end{pmatrix}
 =
 \begin{pmatrix}
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 \vdots \\
 \frac{F_b}{V_{s,2n-1}} \\
 \frac{F_b}{V_{s,2n-1}} \\
 0
 \end{pmatrix}$$

donde D indica la derivada del tiempo  $d/dt$ , y  $F_t$  es la velocidad de flujo volumétrico del trazador sólido la cual es tomada como despreciable al compararse con  $F_b$  ó  $F_e$ .

Para operaciones en un estado permanente, D llega a ser cero, dándonos la siguiente solución:

En la fase en emulsión

$$\left. \begin{aligned} X_{2k-1} &= \frac{F_e \cdot F_b}{F_s \cdot F_b} \frac{1 + (K_{s,k} \cdot L_k / F_b)}{1 + (K_{s,k} \cdot L_k / F_e)} & X_3 &= X_s \frac{1 + (K_{s,2} \cdot L_2 / F_b)}{1 + (K_{s,2} \cdot L_2 / F_e)} \\ X_{2k-3} &= X_{2k-1} \frac{1 + (K_{s,k-1} \cdot L_{k-1} / F_b)}{1 + (K_{s,k-1} \cdot L_{k-1} / F_e)} & X_1 &= X_3 \frac{F_e}{F_b} \end{aligned} \right\} (3)$$

En la fase de burbuja

$$\left. \begin{aligned} X_{2k} &= \frac{F_e}{F_s} (= X_0) \\ X_{2k-2} &= X_{2k} \frac{1 + (K_{s,k} \cdot L_k / F_b)}{1 + (K_{s,k} \cdot L_k / F_e)} \\ X_4 &= X_6 \frac{1 + (K_{s,3} \cdot L_3 / F_b)}{1 + (K_{s,3} \cdot L_3 / F_e)} \\ X_2 &= X_4 \frac{1 + (K_{s,2} \cdot L_2 / F_b)}{1 + (K_{s,2} \cdot L_2 / F_e)} \end{aligned} \right\} (3)$$

Si cada coeficiente de intercambio  $K_{s,j}$  y longitud de mezclado  $L_j$  son respectivamente iguales a  $K_s$  y  $L$ , las ecuaciones (3) pueden ser simplificadas a:

$$X_{2i-1} = X_{2k-1} \left[ \frac{1+(K_s L/F_b)}{1+(K_s L/F_e)} \right]^{(k-i)}$$

(2 ≤ j ≤ k, en fase en emulsión)

(4)

$$X_{2j} = X_{2k} \left[ \frac{1+(K_s L/F_b)}{1+(K_s L/F_e)} \right]^{(k-j)}$$

(1 ≤ j ≤ k, en fase de burbuja)

Consecuentemente, la relación entre la fracción del trazador sólido  $X$  y la distancia de la posición del trazador colocado en  $Z$  puede ser representada por dos líneas rectas como lo demuestra la figura 5a. Las líneas superior e inferior en dicha figura corresponden a la fase en emulsión y a la fase de burbuja respectivamente. Estas dos líneas tienen la misma pendiente:

$$-\frac{1}{L} \ln \frac{1+(K_s L/F_e)}{1+(K_s L/F_b)}$$

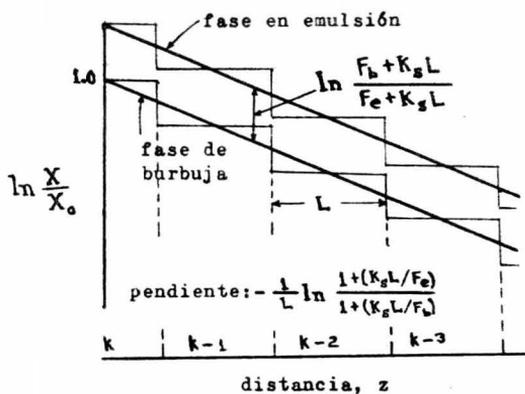
Por otro lado, de el modelo de dispersión caracterizado por el coeficiente de dispersión axial de los sólidos  $E_s$ , obtenemos la siguiente distribución de concentración del trazador sólido (26)

$$\ln \frac{X}{X_0} = -\frac{F_s}{(1-\epsilon)E_s} Z$$

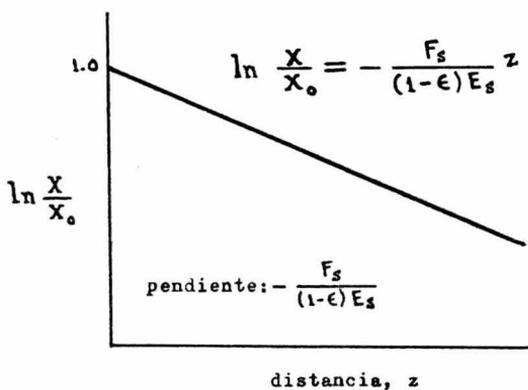
Esta relación está representada por una línea recta en la figura 5b, - cuya pendiente es

$$-\frac{F_s}{(1-\epsilon)E_s}$$

Con respecto a la distribución en el estado permanente de la concentración del trazador sólido, el modelo de dispersión es casi equivalente al modelo de burbuja compuesto, si el coeficiente de dispersión  $E_s$  es-



(a) Modelo de burbuja compuesto



(b) Modelo de dispersión

Fig. 5. Comparación de las distribuciones de concentración del trazador entre el modelo de burbuja compuesto y el modelo de dispersión.

tá definido como

$$E_s = \frac{F_s L}{1-\epsilon} / \ln \left[ \frac{1+(K_s L/F_e)}{1+(K_s L/F_b)} \right] \quad (5)$$

Para un flujo en fase simple los modelos de dispersión y de compartimientos completamente mezclados en serie llegan a ser idénticos, y el coeficiente de dispersión  $E_s$  está relacionado con la longitud de mezclado  $L$  por

$$E_s = \frac{F_s L}{1-\epsilon}$$

En éste caso, cuando la longitud de mezclado  $L$  se aproxima a cero, el coeficiente de dispersión  $E_s$  llega a ser cero, aproximándose al flujo totalmente positivo (plug flow) como se demuestra esquematicamente por las líneas punteadas de la figura 6.

Para un modelo de dos fases con circulación de sólidos, no obstante que  $L$  se aproxima a cero, el coeficiente de dispersión  $E_s$ , definido por la ecuación (5), no llega a ser cero pero se aproxima

$$E_s = \frac{F_s L}{1-\epsilon} / \left( \frac{K_s L}{F_e} - \frac{K_s L}{F_b} \right) = \frac{F_b F_e}{(1-\epsilon)K} \quad (6)$$

Esto se ilustra esquematicamente en la figura 6. El coeficiente de dispersión axial de la ecuación (6) representa las contribuciones del mezclado de sólidos descritos como el modelo 2, normalmente, el aumento y descenso del flujo volumétrico de los sólidos en la fase de burbuja y en la fase en emulsión y el intercambio de sólidos entre éstas fases.

Cuando  $F_s$  es cero, esto es, para un sistema intermitente (batch), la ecuación (6) se reduce nuevamente a

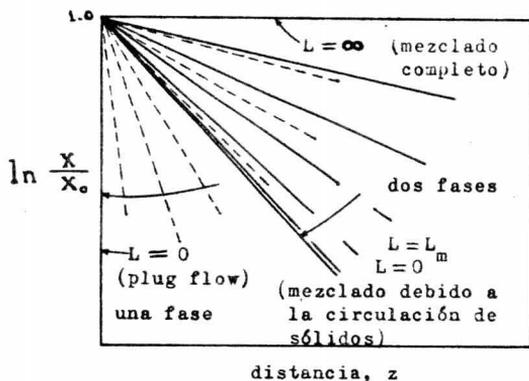


Fig. 6. Efecto del tamaño de la longitud de mezclado  $L$  sobre las distribuciones de concentración del trazador para el modelo de compartimientos en series para sistemas de flujo en una fase y flujo en dos fases.

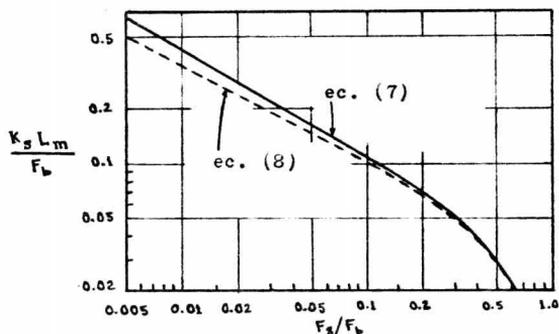


Fig. 7. Aproximación de la longitud de mezclado mínima  $L_m$  por la ecuación (8).

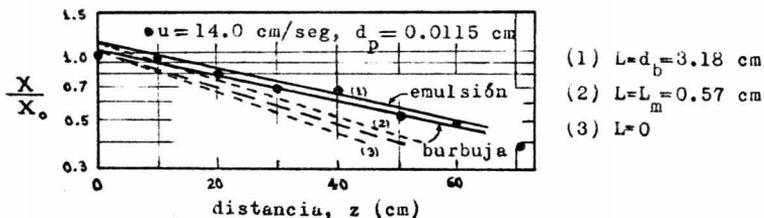


Fig. 8. Comparación experimental y calculada de los perfiles de concentración del trazador en un estado permanente.

$$E_s = \frac{F_b^2}{K_s(1-\epsilon)}$$

la cual es la misma ecuación obtenida por Van Deemter (27).

Cuando la longitud de mezclado  $L$  disminuye el coeficiente de dispersión en la ecuación (5) se aproxima gradualmente a la ecuación (6), la longitud de mezclado  $L_m$  representando el mezclado de sólidos causado por la circulación volumétrica de sólidos del modelo 2, no puede ser definida exactamente. No obstante, uno puede adoptar la longitud de mezclado  $L$ , la cual relacionaría a la longitud de mezclado mínimo para la cual una disminución adicional de la longitud daría formación a sólo un pequeño cambio en la distribución de concentración. Por ejemplo, uno puede definir  $L_m$  basandose en la siguiente ecuación:

$$\frac{1+(K_s L_m / F_b)}{1+(K_s L_m / F_e)} / \exp\left(-\frac{F_s K_s}{F_b F_e} L_m\right) = 1.00125 \quad (7)$$

Esta ecuación implica que la concentración del trazador sólido en el primer compartimiento por debajo del compartimiento donde el trazador sólido entra sólo se desvía 0.125% de aquel con la misma posición para una longitud de mezclado de cero. Esto proporciona un crecimiento con sólo un 5% de desviación, igual que cuando 40 compartimientos son conectados en serie.

La línea sólida de la figura 7 representa la ecuación (7). Cuando  $K_s L_m / F_b$  es mucho menor que la unidad, la ecuación anterior puede ser aproximada a:

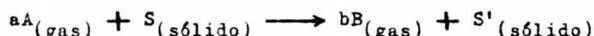
$$L_m = \frac{F_b F_e}{K_s} \left( \frac{2 \times 0.00125}{F_s (F_b + F_e)} \right)^{1/2} = \frac{0.05 F_b F_e}{K_s \sqrt{F_s (F_b + F_e)}} \quad (8)$$

La ecuación (8), representada por una línea punteada en la figura 7, - proporciona un valor más conservador para  $L_m$  que la ecuación (7). Como el valor de 1.00125 en la ecuación (7) es arbitrariamente seleccionado, la ecuación (8) es lo suficientemente correcta para la evaluación de  $L_m$ . Se puede concluir que si la longitud de mezclado requerida  $L$  llega a ser inferior que  $L_m$ , el mezclado de sólidos en lechos fluidizados es, para todos los propósitos prácticos, dominado por el flujo volumétrico y la circulación de sólidos. Por otra parte, si la longitud de mezclado requerida  $L$  es mucho mayor que  $L_m$  el mezclado de sólidos - es probablemente dominado por el movimiento de pulsación de los sólidos como se describe en el modelo 1. Además, si  $L$  es mayor que la altura del lecho, el lecho puede ser considerado como mezclado completamente.

El modelo anterior es aplicado para el análisis de los resultados experimentales del mezclado de sólidos en un lecho fluidizado (28). -- Los datos para la concentración del trazador sólido en un estado permanente son indicados por círculos sombreados en la figura 8. Las líneas sólidas son calculadas por el modelo de burbuja compuesto, tomando el diámetro de burbuja como la longitud de mezclado  $L$ . Los valores calculados para  $L = 0$  y para  $L_m$  son también demostrados en la figura 8. Estos valores son mucho más pequeños que los datos experimentales, sugiriendo que el movimiento de pulsación de los sólidos juega algunas veces un papel importante en el fenómeno de mezclado en un lecho fluidizado.

#### I.4.2. EFEECTO DEL MEZCLADO DE SÓLIDOS EN REACCIONES NO-CATALÍTICAS SÓLIDO-GAS

Consideramos el caso en el cual la partícula sólida reacciona con el gas fluidizándolo, mientras las partículas conservan aproximadamente su tamaño original a causa de la formación in situ de un producto sólido inerte. La hidrogasificación del carbón mineral y el calentamiento del sulfuro de zinc pueden aproximarse a ésta situación. La siguiente reacción estequiométrica se usa al representar éstas reacciones:



Yoshida y Wen (29) aplicaron el modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose al representar la cinética de la reacción dentro de la partícula sólida. Debido a la complejidad del cálculo, adoptan pequeñas suposiciones, una de las cuales es que la conversión sólida en la fase de burbuja es igual a la que existe en la fase en emulsión a una misma altura en el lecho.

La reacción se supone de primer orden con respecto a la concentración de ambos reactantes sólido y gaseoso. En consecuencia

$$\frac{dC_s}{dt} = -K_v C_s C_A \quad (9)$$

Por usar éste modelo de reacción volumétrica (30,31) en lugar del modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose, la suposición anterior ya no es requerida y el cálculo se hace mucho más sencillo. Además, puede ser demostrado que, conforme la mezcla en el lecho se aproxima a un mezclado completo, el modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose en sistemas de multipartículas puede ser muy aproximado para el modelo de reacción volumétrica.

El lecho fluidizado se supone otra vez representado aproximadamente por  $2N$  números de compartimientos, como lo demuestra la figura 9.

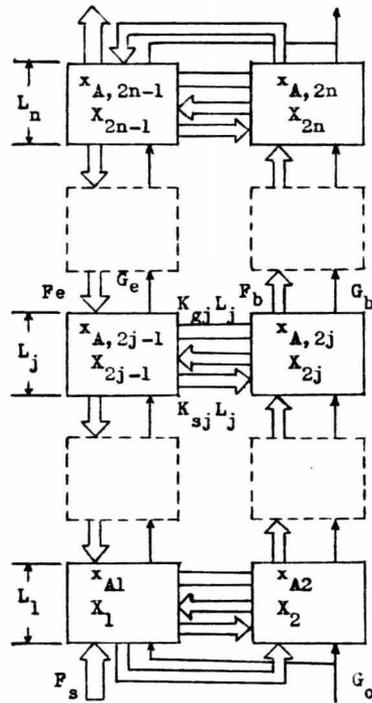


Fig. 9. Diagrama de flujo del modelo de burbuja compuesto para un reactor de lecho fluidizado indicando los flujos sólido y gaseoso.

El procedimiento de cálculo para la altura del compartimiento y para otras características del lecho son descritas por Kato y Yoshida (25, 29). Sólo consideramos el caso de alimentación concurrente; no obstante, el modelo puede ser fácilmente modificado para el caso de alimentación a contracorriente. En la figura 9,  $x_{Ai}$  y  $X_i$  son la fracción del reactante gaseoso y la conversión fraccionaria del sólido, respectivamente, en el  $i$ -ésimo compartimiento.

En el orden para calcular la realización del reactor, se requiere un procedimiento de cálculo iterativo cuyo diagrama lógico de cálculo se demuestra en la figura 10. Después los valores de las características del lecho tales como  $F_b$ ,  $F_e$ ,  $L_j$ ,  $K_{sj}$ , etc., son calculados, la fracción mol del reactante gaseoso  $x_{Ai}$  en cada compartimiento es supuesta. Cuando  $x_{Ai}$  en cada compartimiento es especificada, la fracción del sólido no convertida  $Y (= 1 - X)$  en cada compartimiento puede entonces ser calculada por la solución de las siguientes ecuaciones simultáneas de primer orden:

$$\begin{pmatrix}
 \alpha_{b,1,1} & -K_{s,1}L_1 & -F_e & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 -F_b - K_{s,1}L_1 & \alpha_{b,1,2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \alpha_{e,2,3} & -K_{s,2}L_2 & -F_e & 0 & 0 & 0 \\
 0 & -F_b & -K_{s,2}L_2 & \alpha_{b,2,4} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \text{-----} & \text{-----} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_{b,n,2n-1} & -F_b - K_{s,n}L_n \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -F_b & -K_{s,n}L_n & \alpha_{b,n,2n}
 \end{pmatrix}
 \begin{pmatrix}
 Y_1 \\
 Y_2 \\
 Y_3 \\
 Y_4 \\
 \vdots \\
 Y_{2n-1} \\
 Y_{2n}
 \end{pmatrix}
 =
 \begin{pmatrix}
 F_s \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 \vdots \\
 F_s Y_{n-1} \\
 0
 \end{pmatrix}$$

(10)

donde

$$\alpha_{e,j,i} = F_e + K_{s,j} L_j + k_v C_{x_{Ai}} V_{s,i} \quad y$$

$$\alpha_{b,j,i} = F_b + K_{s,j} L_j + k_v C_{x_{Ai}} V_{s,i}$$

Pero usando éstos valores de  $Y_i$ , la velocidad de consumo del reactante gaseoso en el  $i$ -ésimo compartimiento  $M_{Ai}$  está calculada por

$$M_{Ai} = a k_v C_{x_{Ai}} V_{s,i} C_{So} Y_i$$

Por otra parte, del balance de material del reactante gaseoso en la fase gaseosa, la velocidad de consumo del reactante gaseoso  $M_{Ai}$  puede ser también calculada. Entonces  $M_{Ai}$  será igual a  $M'_{Ai}$  cálculo que es repetido hasta que ésta igualdad pueda ser obtenida en cada compartimiento.

Para demostrar la validez del método propuesto y al examinar el efecto del mezclado de sólidos en reacciones no-catalíticas sólido-gas, los resultados experimentales de la hidrogasificación del carbón (32) y del calentamiento del sulfuro de zinc (33) fueron analizados. En ambos casos los sólidos fueron alimentados a la base del reactor y extraídos de la cubierta del lecho a través de una columna, tanto que el lecho funciona como un sistema de alimentación concurrente. En la figura 11, se demuestran los datos experimentales para la conversión del reactante gaseoso; los círculos vacíos para la hidrogasificación y los triángulos para el calentamiento del sulfuro de zinc.

Los cálculos fueron hechos simulando el sistema no sólo para una alimentación concurrente de los experimentos, sino que también para una alimentación a contracorriente en el orden para examinar el efecto del mezclado de sólidos. La altura del compartimiento se supone que es igual para el tamaño de la burbuja con la correspondiente altura de el

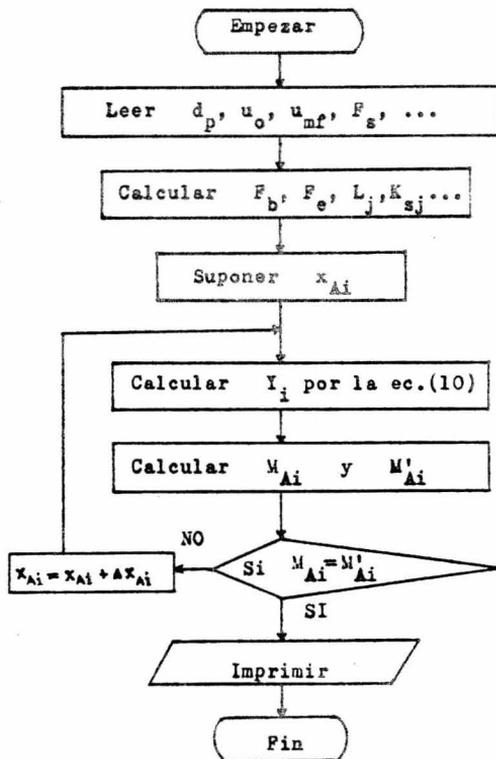


Fig. 10. Diagrama lógico de computación para el cálculo de la realización en un reactor.

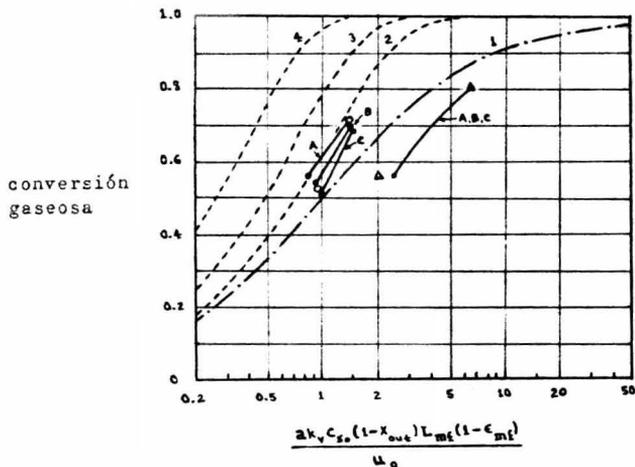


Fig. 11. Comparación de la conversión experimental con los resultados calculados.

Modelo de burbuja compuesto  
 A: Contracorriente  
 Sólido B: Concurrente  
 C: Mezclado completo

GAS	SOLIDO
1 Mezclado completo	Mezclado completo
2 Plug flow	Mezclado completo
3 Plug flow	Plug flow
4 Plug flow	(Contracorriente)

lecho. Además, el caso para el mezclado completo de los sólidos fué -- también calculado. Estos resultados están demostrados en la figura 11 por círculos llenos conectados por una línea.

En el caso de la hidrogasificación del carbón, la extensión del -- mezclado de sólidos afectó la conversión, y la conversión calculada ba sada en el modelo de burbuja compuesto fué superior que aquella basada en el mezclado completo de sólidos. En éste caso,  $L_m$  es calculada para ser 0.032 cm. Por lo tanto el mezclado global de sólidos es afectado -- significativamente por el movimiento de pulsación de los sólidos, y la densa circulación y flujo de los sólidos. En el caso del sulfuro de -- zinc, el calentamiento no afectó la extensión del mezclado de sólidos en la conversión gaseosa. Para éste caso,  $L_m$  fué calculada en 36 cm., la cual es mucho mayor que la altura del lecho y lo que indica que el mezclado de los sólidos puede ser aproximado adecuadamente por la supo sición de un lecho mezclado completamente.

Se puede concluir entonces que el modelo de burbuja compuesto es aplicable al fenómeno del mezclado de sólidos en un lecho fluidizado. Dicho fenómeno, es considerado que está representado por dos contribu ciones: (a) el mezclado debido al movimiento de pulsación de los sólidos y (b) el mezclado causado por la densa circulación de sólidos.

Para el mezclado de sólidos en operaciones con estado permanente, el modelo es casi equivalente al modelo de dispersión. En éste modelo el coeficiente de dispersión y la longitud de mezclado correspondien-- tes al mezclado de sólidos en el modelo 2 pueden ser calculados como -- una función de las propiedades del flujo de sólidos. Cuando la longi-- tud de mezclado  $L$  es más pequeña que  $L_m$ , sólo el mezclado causado por

la densa circulación es importante. Por otra parte, cuando  $L$  es mayor que  $L_m$ , ambas formas de mezclado serán tomadas en consideración.

El modelo fué también usado para analizar la realización en un reactor con dos reacciones no-catalíticas sólido-gas. El análisis de los datos experimentales demuestra que  $L_m$  es un parámetro conveniente al uso en la examinación de cómo la extensión del mezclado de sólidos --- afectará la realización de las reacciones sólido-gas.

## II. ECUACIONES O MODELOS QUE RIGEN A LOS FENOMENOS DEL MECANISMO AISLADAMENTE

Las soluciones de ecuaciones numéricas representando reacciones no-catalíticas entre un gas y un sólido de geometría regular, para condiciones isotérmicas y reacciones irreversibles son de dos clases, una suponiendo que la concentración del gas es constante por todo el sólido -una consecuencia de la baja resistencia difusional- o que la reacción ocurra con una interfase cortante (31,35,36) definida entre el producto y el reactante. La "interfase cortante" o el modelo del "núcleo sin reaccionar" es una condición que parece ser satisfecha frecuentemente en el trabajo experimental y puede ser extendida a incluir condiciones no-isotérmicas.

Las dificultades aumentan cuando el modelo de la interfase cortante es aplicado a la reacción en un sólido poroso por la condición de - el "control de la reacción química". Esto en realidad constituye un conjunto de condiciones incompatibles las cuales no hacen posible el - mantener una concentración finita del reactante gaseoso con una interfase cortante cuando el sólido más allá de la interfase es poroso. Si la concentración con la interfase no es finita, es debido a que la reacción química es constante. Si el sólido más allá de la interfase no es poroso, la reacción no puede ser realmente terminada "químicamente controlada" porque el paso ofreciendo la mayor resistencia a la transferencia es la difusión dentro del núcleo sin reaccionar. Reduciendo esa resistencia resultará un incremento en la velocidad global de la reacción.

Las dificultades generales asociadas con un sólido poroso pueden ser resueltas si al reactante gaseoso le es permitido difundirse en un espacio pequeño más allá de la interfase. La reacción entonces ocurre en una zona limitada entre el producto y el núcleo sin reaccionar.

### II.1. MODELO DE DIFUSION EN LA INTERFASE PARA REACCIONES SOLIDO-GAS

Suponiendo que la reacción está ocurriendo entre un gas y una esfera sólida porosa. La reacción es irreversible, por la condición del control de la reacción química, el producto fluido no se acumulará en un punto de la reacción, la cual es de orden  $n$  y  $m$  con respecto al reactante gaseoso y sólido respectivamente; también que la zona de reacción está limitada y la variación de las concentraciones a través de la zona es lineal. Para estas suposiciones, las concentraciones en un punto dentro de la zona de radio  $r$  está dada por

$$c = \left( \frac{r - r_c}{z} \right) c_i$$

$$q = \left( 1 - \frac{r - r_c}{z} \right) q_0$$

donde los símbolos están definidos en la nomenclatura.

La velocidad global de reacción está dada por la integración a través de la zona

$$4\pi k c_i^n q_0^m \int_{r_c}^{r_c+z} r^2 \left( \frac{r - r_c}{z} \right)^n \left( 1 - \frac{r - r_c}{z} \right)^m dr.$$

La integración se lleva a cabo por la sustitución de  $p = (r - r_c)/z$ . Como

n y m son números enteros que difícilmente exceden de 3, se puede escribir :

$$4\pi k c_i^n q_0^m \tau_c^2 z \left\{ \left[ \frac{1}{(n+1)} - \frac{m}{(n+2)} + \frac{m(m-1)}{2!(n+3)} - \frac{m(m-1)(m-2)}{3!(n+4)} + \dots \right] + \right. \\ \left. \left[ \frac{2}{(n+2)} - \frac{2m}{(n+3)} + \frac{2m(m-1)}{2!(n+4)} - \frac{2m(m-1)(m-2)}{3!(n+5)} + \dots \right] \frac{z}{\tau_c} + \right. \\ \left. \left[ \frac{1}{(n+3)} - \frac{m}{(n+4)} + \frac{m(m-1)}{2!(n+5)} - \frac{m(m-1)(m-2)}{3!(n+6)} + \dots \right] \left( \frac{z}{\tau_c} \right)^2 + \dots \right\}$$

Será supuesto en lo siguiente que  $z/\tau_c \ll 1$ . La velocidad de reacción entonces llega a ser

$$4\pi k c_i^n q_0^m \tau_c^2 z \Psi$$

donde

$$\Psi = \frac{1}{(n+1)} - \frac{m}{(n+2)} + \frac{m(m-1)}{2!(n+3)} - \frac{m(m-1)(m-2)}{3!(n+4)} + \dots$$

La velocidad de reacción es la misma que la velocidad con la cual se difunde el reactante gaseoso dentro de la zona de reacción. La velocidad de difusión es el producto de una zona de difusividad efectiva  $D_z$  y de un gradiente de concentración en la zona del producto de interfase. Si el gradiente de la interfase está relacionado con el gradiente promedio  $c_i/z$  por un factor  $\psi$ , entonces

$$4\pi \tau_c^2 \left( 1 + \frac{z}{\tau_c} \right) D_z \psi c_i / z = 4\pi k c_i^n q_0^m \tau_c^2 z \Psi.$$

Despreciando  $(z/r_c)$  y re-arreglando la ecuación

$$z^2 = \frac{\sqrt{D_z}}{k c_i^{n-1} q_0^n \psi} \quad (11)$$

Despreciando la acumulación de reactante en el gas de la capa de producto, la velocidad de difusión del reactante a través de la capa puede ser obtenida por resolución de la ecuación

$$\partial \frac{\left( r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right)}{\partial r} = 0$$

para las condiciones

$$c = c_0 \quad \text{a} \quad r = R$$

$$c = c_i \quad \text{a} \quad r = r_c + z$$

La solución es

$$\frac{c - c_i}{c_0 - c_i} = \frac{1 - \frac{r_c + z}{z}}{1 - \frac{r_c + z}{R}} \quad (12)$$

La velocidad a la cual el reactante entra a la capa de producto es esencialmente igual a la cual éste entra a la zona de reacción. La velocidad puede ser establecida de la derivada de la ec.(12) a  $r = R$ , su poniendo un estado pseudo permanente

$$4\pi D \frac{(c_0 - c_i)}{\left(1 - \frac{r_c + z}{R}\right)} (r_c + z) = 4\pi (r_c + z)^2 D_z \sqrt{\frac{c_i}{z}}$$

Re-arreglando, obtenemos

$$1 - \frac{2r_c}{R} - \frac{z}{R} + \frac{r_c}{z} - \frac{r_c^2}{Rz} = \frac{D(c_0 - c_i)}{\sqrt{D_z c_i}} \quad (13)$$

Si  $z/r_c \ll 1$ , los términos del lado izquierdo pueden ser despreciados - excepto para los dos últimos, al suponer que la suma algebraica no es

una cantidad pequeña. Esta simplificación está justificada excepto para menores tiempos cuando la zona está siendo establecida y  $z \approx (R-r_c)$

En consecuencia la ec.(13) especifica que

$$Z = \frac{r_c \left(1 - \frac{r_c}{R}\right)}{\left(\frac{c_0}{c_1} - 1\right)} \frac{\sqrt{Dz}}{D}$$

Substituyendo para  $c_1$  de la ec.(11) y re-arreglando obtenemos

$$Z = \left[ \frac{\sqrt{Dz}}{k q_0^m c_0^{n-1} \psi} \right]^{1/(n+1)} \left[ Z + \left(1 - \frac{r_c}{R}\right) \frac{r_c \sqrt{Dz}}{D} \right]^{(n-1)/(n+1)} \quad (14)$$

Hay dos condiciones que llevan a una zona de reacción de espesor constante:

$$n = 1$$

Cuando la reacción es de primer orden con respecto a la concentración del gas

$$Z = \left[ \frac{\sqrt{Dz}}{k q_0^m \psi} \right]^{1/2}$$

$D = \infty$  (para el control químico)

Por ésta condición

$$Z = \left[ \frac{\sqrt{Dz}}{k q_0^m c_0^{n-1} \psi} \right]^{1/2}$$

La misma relación puede ser obtenida por substitución de  $c_1 = c_0$  en la ec.(11).

Para el caso del control químico, la velocidad de reacción puede ser escrita:

$$4\pi k c_0^n q_0^m r_c^2 \psi \left[ \frac{\sqrt{Dz}}{k q_0^m c_0^{n-1} \psi} \right]^{1/2} = 4\pi r_c^2 (\sqrt{Dz} k \psi)^{1/2} c_0^{(n+1)/2} q_0^{m/2} \quad (15)$$

Para el modelo de la interfase cortante, el caso del control químico podría ser escrito

$$4\pi r_c^2 k_i c_o^n q_o^m \quad (16)$$

Un diagrama de Arrhenius de  $k_i$  en la ec.(16) es realmente un diagrama de  $k^{1/2}$  tal que las energías de activación calculadas desde un plano semejante son la mitad del valor verdadero. Además en la ec.(15) un orden de reacción  $n$ ,  $m$  llegan a ser un orden aparente  $(n+1)/2$ ,  $m/2$ . Ambas deducciones suponen que las cantidades  $\sqrt{D_z}$  no sufren cambio apreciable con la temperatura o con la concentración.

Si la interfase cortante o el modelo del núcleo sin reaccionar es usado para estudiar cualquiera de las energías de activación o la estequiometría de una reacción sólido-gas existe el peligro de que los resultados experimentales sean mal interpretados. Un método sencillo pero aproximado de evitar la mala interpretación es la interposición de una zona de reacción de estrecho pero definido espesor entre el núcleo sin reaccionar y la capa de producto. Por lo cual se demuestra que la velocidad de reacción es, en general, una función de el espesor de la zona de reacción.

## II.2. MEDIDA DE LA DIFUSION EN LA CAPA DE CENIZA EN REACCIONES SOLIDO-GAS

La naturaleza de los sólidos porosos, caracterizada como es para poros de sección transversal no uniforme, variando a lo largo de su longitud y en algunos casos teniendo un brusco final o el conducto ce-

rrado por un extremo. La difusión de los gases a través de los poros - está descrita en términos de una difusividad efectiva la cual es también un parámetro usado por Thiele (38) al derivar una expresión para el factor de efectividad en sólidos catalíticos. Por una medida de la difusividad efectiva uno puede explicarse cuando la reacción es controlada por la actividad química intrínseca o por la difusión a través de los poros.

La medida de la difusividad efectiva de los sólidos porosos puede ser hecha por tres caminos: (a) la difusión en el estado permanente, - (b) la difusión en el estado no permanente y (c) la medida por métodos químicos.

En el método del estado permanente son permitidas dos corrientes gaseosas en el flujo sobre las caras opuestas de una pastilla y el flujo permanente de difusión de una corriente dentro de la otra es medible. Wicke y Kallenbach (39) usan un sistema semejante, el cual modificó Weisz (40) al utilizar pastillas en forma esférica y cilíndrica forzadas dentro de una tubería de tygon y empleando hidrógeno y nitrógeno como los gases en difusión contraria.

En el método del estado no permanente los sólidos porosos son llevados al contacto interno con un gas adsorbente y la inestable velocidad de desorción es medida por debajo de las condiciones controladas para medir la difusividad efectiva. La medida de la difusividad efectiva por cromatografía de gases, cae dentro de ésta categoría.

En el método químico partículas de varios tamaños son usadas por debajo de las mismas condiciones y la velocidad de reacción es medida. Suponiendo que para los tamaños más pequeños de las partículas el fac-

tor de efectividad es la unidad, el cual para otros tamaños de partículas es calculado y en consecuencia también la difusividad efectiva.

La difusividad efectiva es una propiedad la cual nos proporciona una explicación adecuada del control de la difusión catalítica así como también en reacciones no-catalíticas sólido-gas. En el caso de reacciones no-catalíticas seguimos el modelo del núcleo en contracción -- (con movimiento en la frontera), la velocidad de difusión es dependiente de la naturaleza de la capa (de ceniza) producida que es formada -- continuamente durante la reacción.

Las observaciones experimentales hechas en una celda de difusión, pueden demostrar la difusividad efectiva de pastillas que tienen la misma porosidad pero que difieren en su naturaleza, la ventaja de esta -- celda viene siendo la disponibilidad (preparada) de sólidos porosos y que las pastillas pueden ser formadas in situ por aplicación de una -- presión deseada.

Los valores de la difusividad efectiva usando  $H_2$  y  $N_2$  como gases de difusión contraria fueron calculados por el empleo de la relación,

$$D = \frac{N_H R_g T L \beta}{P} / \ln \left[ \frac{1 - \beta y_{HL}}{1 - \beta y_{HO}} \right] \quad (17)$$

donde

$N_H$  = flujo de difusión del  $H_2$  a través de la pastilla, g mol/seg  $cm^2$

$R_g$  = constante gaseosa,  $cm^3 \text{ atm}/^\circ K \text{ g mol}$

$T$  = temperatura,  $^\circ K$

$L$  = longitud de la pastilla,  $cm$

$\beta$  = (relación de flujo + 1) =  $\left[ \frac{\text{flujo de difusión del } N_2}{\text{flujo de difusión del } H_2} + 1 \right]$

$y_{HL}$  = fracción mol del  $H_2$  en el lado del  $N_2$

$y_{H_2}$  = fracción mol del  $H_2$  en el lado del  $H_2$ .

En el caso de dos gases de difusión contraria, si el flujo de difusión de un gas dentro del otro a través de el sólido es conocido, éste último dentro de el primero puede ser determinado de la relación de Hoogschagen (41):

$$\frac{N_A}{N_B} = - \left( \frac{M_B}{M_A} \right)^{1/2} = \beta - 1 \quad (18)$$

donde

$N_A$  = flujo de difusión de A dentro de B, g mol/seg  $cm^2$

$N_B$  = flujo de difusión de B dentro de A, g mol/seg  $cm^2$

$M_A$  = peso molecular de A, g/g mol

$M_B$  = peso molecular de B, g/g mol.

Después de observar el flujo de difusión permanente del  $H_2$  indicado por su estabilidad en un potenciómetro, la velocidad global del flujo de gases sobre ambos lados de la celda de difusión es medida. La concentración de el gas (hidrógeno) sobre el lado del nitrógeno fué medida por una calibración empleando el método de Henry (42). Conociendo la concentración del  $H_2$  en  $N_2$  ( $y_{HL}$ ) y la velocidad global en el lado del  $N_2$  el flujo de difusión del  $H_2$  en  $N_2$  ( $N_H$ ), fué calculado. El flujo de difusión del  $N_2$  en  $H_2$  ( $N_N$ ), fué estimado por el empleo de la relación

$$N_N = \frac{\text{peso molecular del } H_2}{\text{peso molecular del } N_2} \times N_H \quad (19)$$

para los gases de difusión usados, hidrógeno y nitrógeno.

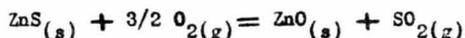
En la ec.(18) todos los términos del lado derecho son conocidos y en consecuencia el flujo de difusión del  $N_2$  ( $N_N$ ), puede ser fácilmente

calculado. Conociendo  $N_N$ , y la velocidad global de flujo del gas en el lado del  $H_2$ , la concentración permanente del  $H_2$  ahí ( $y_{H_2}$ ), fué también calculada. Entonces, empleando la ec.(17), la difusividad efectiva de el sistema ( $H_2, N_2$ ) a través de la pastilla (de óxido de zinc) fué determinada.

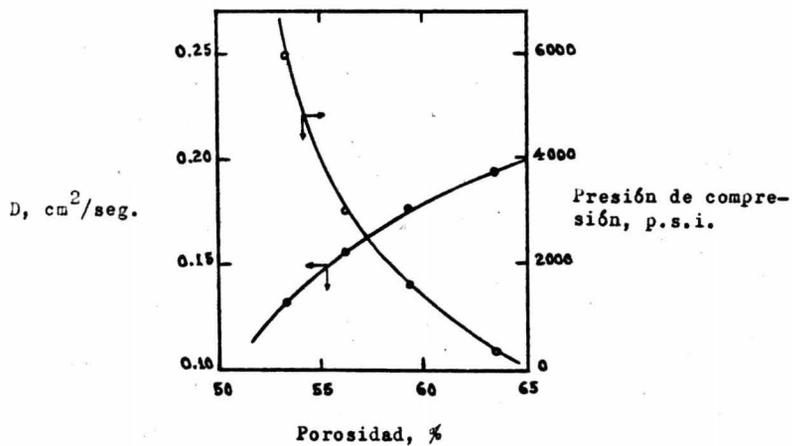
Las pastillas fueron preparadas usando el mismo peso del ejemplo pero variando la presión de compresión. Esto tiene el efecto de controlar la porosidad de la pastilla y en consecuencia la difusividad efectiva. Los resultados dibujados en la figura 12 demuestran el efecto de la presión aplicada sobre la porosidad y por consiguiente sobre la difusividad efectiva.

La preparación y la geometría de las pastillas, la velocidad de flujo de los gases sobre ambos lados de la celda de difusión, la presión del sistema y la composición del  $H_2$  en ambas caras de la pastilla, etc. son demostradas en la tabla 1.

Podemos ver de la tabla 1 que la difusividad efectiva de los ejemplos medidos a la temperatura ambiente (25°C) son casi independientes de su preparación. La naturaleza del poro de los ejemplos con ZnO son probables para ser independientes de la temperatura a la cual puedan ser preparados de acuerdo a la reacción



De las corridas experimentales podemos observar que el tamaño original y la geometría de las pastillas no fué afectada no obstante que la disminución en peso fué de alrededor del 16.5% (teórica). También la medida de los volúmenes de poros y las porosidades de los ejemplos re



- Fig. 12. El efecto de la presión sobre la porosidad y la difusividad efectiva.

Tabla 1. Difusividades efectivas experimentales para formas cilíndricas de ZnO del producto de reacción.

Ejemplo temperatura de oxidación (°C)	Pastilla			Flujo de gases mezclados		Flujo de difu- sión del H <sub>2</sub> N x 10 <sup>4</sup> (g mol/cm <sup>2</sup> seg)	Fracción mol del H <sub>2</sub>		Difusividad efectiva	
	dia. (cm)	long. (cm)	peso (g)	lado H <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /seg)	lado N <sub>2</sub>		lado H <sub>2</sub>	lado N <sub>2</sub>	D (cm <sup>2</sup> /seg)	Presión (mm Hg)
740	0.766	0.924	0.8062	24.70	10.73	9.48	0.9776	0.0160	0.211	724
780	0.776	0.735	0.7297	10.65	5.20	10.88	0.9936	0.0356	0.198	721
820	0.828	0.926	0.9728	22.85	10.53	10.82	0.9945	0.0237	0.244	724
									Promedio	
									0.218	

Tabla 2. Características físicas de las pastillas de óxido de zinc preparadas durante la reacción sólido-gas.

Temperatura de preparación °C	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)		Densidad volumétrica (g/cm <sup>3</sup> )		Porosidad %	
	método CCl <sub>4</sub>	método Hg	método CCl <sub>4</sub>	método Hg	método CCl <sub>4</sub>	método Hg
740	0.3105	0.3150	2.023	2.010	62.82	63.30
780	0.2790	0.2792	2.167	2.165	60.50	60.43
820	0.3054	0.3032	2.047	2.060	62.56	62.38
Promedio		0.2987 cm <sup>3</sup> /g.	Promedio 2.062 g/cm <sup>3</sup> .		Promedio 62.0 %	

velan que son iguales para los tres ejemplos estudiados (tabla 2). Los valores casi idénticos de la difusividad efectiva de los ejemplos demuestran que la naturaleza porosa no es afectada independientemente de la temperatura de preparación para la oxidación del ZnS.

El camino apropiado para estudiar las características de la difusión del producto de reacción (ceniza) en el caso de reacciones sólido-gas descritas por el modelo con movimientos en la frontera es para la forma del producto con una geometría definida y así medir su difusividad efectiva y no por la formación de pastillas por compresión de los polvos de la ceniza (43).

### II.3. TRANSFERENCIA DE CALOR POR RADIACION EN UN LECHO FLUIDIZADO SOLIDO-GAS

Los resultados experimentales y analíticos están referidos a la transferencia de calor por radiación de la pared al lecho en sistemas fluidizados sólido-gas. El orden experimental consiste en fluidizar partículas sólidas en una columna de vidrio y proporcionar calor desde una fuente radiante, formando un cilindro coaxial con la columna. Un refrigerante de gas fué pasado hasta el espacio anular entre la fuente y la columna, en disposición de mantener la temperatura de pared con un nivel adecuado a la del lecho y así eliminar sustancialmente la componente de la convección de la pared hacia el lecho.

Se empleó aire como el gas para fluidizar, con velocidades de flujo en un rango lineal de 0.3-0.6 m/seg. La temperatura de entrada fué alrededor de 20°C y el incremento de la temperatura en el rango de sa-

lida desde 40-100°C, dependiendo de las condiciones de operación.

Las fuentes de temperaturas usadas fueron de 600° y 650°K. Los materiales sólidos usados incluyen perdigones de hierro, partículas de carburo de silicón y esferas porosas de alúmina (tabla 3).

Las medidas tomadas directamente fueron la velocidad de flujo del gas, la temperatura de la fuente, las temperaturas del gas a la entrada y la salida y la temperatura de los sólidos. De éstas cantidades y de los valores propios conocidos del sistema puede ser calculada la velocidad de transferencia de calor.

Conociendo los procesos que involucran la transferencia de calor radiante de la fuente a los sólidos y luego la transferencia de calor por convección de los sólidos al gas, se puede considerar a los siguientes coeficientes de transferencia de calor:

$\bar{h}_R$ , coeficiente de transferencia de calor por radiación expresado en términos de las temperaturas de la fuente y de la partícula, y del área del lecho expuesta a la radiación ( $d_B \pi L'$ ),

$\bar{h}_C$ , coeficiente de transferencia de calor por convección expresado en términos de las temperaturas del gas y del sólido, y del área total de la superficie de la partícula,

$\bar{h}_O$ , el coeficiente global de transferencia de calor expresado en términos de las temperaturas de la fuente y del gas, y del área del lecho expuesta a la radiación ( $d_B \pi L'$ ).

Al establecer un balance de calor sobre el lecho, éstas cantidades son relacionadas por las siguientes ecuaciones:

$$Q = G C_P (T_{A1} - T_{A0}) = \bar{h}_O A \Delta \bar{T}_{F-A} = \bar{h}_C a V_B \Delta \bar{T}_{S-A} = \bar{h}_R A \Delta \bar{T}_{F-S} \quad (20-23)$$

Tabla 3.

Material	Tamaño promedio de diámetro (cm)	Calor específico (cal/g °C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Conductividad térmica (cal/cm seg °C)	Emisividad (a temp. promedio)
Perdigones de hierro	0.02	0.136	7.4	0.120	0.60
Alúmina (con burbujas)	0.03	0.19	3.7	0.038	0.90
Carburo de silicón	0.02	0.16	3.2	0.036	0.94

Donde  $\bar{Q}$  es la velocidad global de transferencia de calor,  $T_{Ai}$  y  $T_{Ao}$  -- son las temperaturas del gas a la entrada y la salida respectivamente.

$\bar{T}$  es la media de la diferencia de las temperaturas, con el subíndice F denotando la fuente y con S y A referidos a la partícula sólida y al gas respectivamente.

Como todas las temperaturas intermedias fueron medidas,  $\bar{h}_O$ ,  $\bar{h}_R$  y  $\bar{h}_c$  pueden ser evaluadas..

$$\bar{h}_R = \frac{\bar{h}_O}{1 - \alpha \bar{h}_O} \quad (24)$$

Donde

$$\alpha = \frac{A}{\bar{h}_c a V_B} = \frac{A \Delta T_{S-A}}{\bar{Q}} \quad (25-26)$$

Se observa que cuando  $\alpha \rightarrow 0$ , es decir  $\Delta T_{S-A} \rightarrow 0$ , ó  $\bar{h}_c a V_B \gg A$ ,  $\bar{h}_O$  tendería aproximarse con  $\bar{h}_R$ . Bajo éstas condiciones la resistencia global a la transferencia no es afectada por la convección, en el paso de la transferencia de calor del gas a la partícula. El coeficiente de transferencia por radiación será fuertemente afectado por el nivel absoluto de la fuente de temperaturas y en una menor proporción por la - velocidad lineal del gas; previendo que el lecho está fluidizado y evi- tando las interacciones significantes.

Por otra parte, el coeficiente de transferencia por convección es tará marcadamente afectado por la velocidad lineal del gas y no influ- enciado materialmente por los niveles absolutos de temperatura.

Resultados experimentales típicos están demostrados en las figu-- ras 13-15 en forma de diagramas de  $\bar{h}_R$  y  $\bar{h}_O$  contra la velocidad lineal del gas para dos valores de la fuente de temperatura. El rango de "una

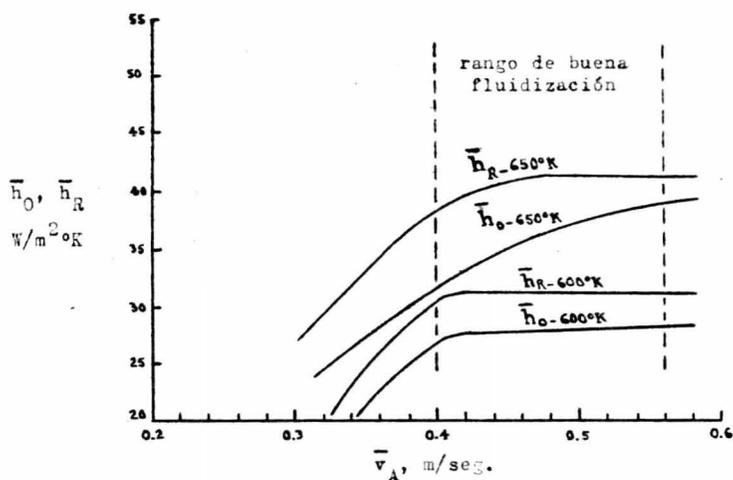


Fig. 13. Diagrama de  $\bar{h}_R$  y  $\bar{h}_O$  contra la velocidad lineal del gas, para alúmina porosa blanca,  $\epsilon = 0.9$ ,  $R_S = 0.015$  cm.

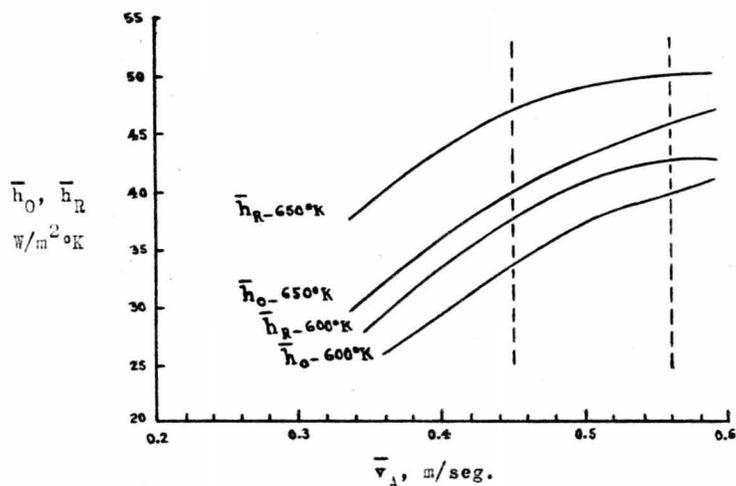


Fig. 14. Diagrama de  $\bar{h}_R$  y  $\bar{h}_O$  contra la velocidad lineal del gas, para carburo de silicón,  $\epsilon = 0.94$ ,  $R_S = 0.01$  cm.

buena fluidización", está caracterizada por la observación visual de un buen mezclado de los sólidos y por la ausencia de interacción.

Los resultados demuestran las siguientes inclinaciones comunes, - (i)  $\bar{h}_O$  y  $\bar{h}_R$  dependen marcadamente sobre la fuente de temperatura, (ii)  $\bar{h}_O$  y  $\bar{h}_R$  aumentan conforme incrementa la velocidad inicial del gas, para valores pequeños de  $\bar{v}_A$ , pero tienden a enderezarse, alcanzando una meseta dentro del rango de velocidades del gas correspondientes a "una buena fluidización", figuras 13 y 15. En la figura 14 la dependencia de  $\bar{h}_R$  sobre la  $\bar{v}_A$  dentro de ésta región está atribuida al deficiente mezclado de los sólidos. (iii) Dentro del rango de velocidades marcado por "una buena fluidización",  $\bar{h}_O$  y  $\bar{h}_R$  tienden aproximarse.

De éste modo el comportamiento de los resultados se aproxima para cumplir con el criterio previamente expuesto para que la radiación sea el mecanismo principal para la transferencia de calor en el arreglo experimental.

Por analogía de los modelos propuestos por Botterill (45-47) para el intercambio de calor por convección de la partícula a la pared en lechos fluidizados, es propuesta la siguiente forma para representar el intercambio de calor por radiación de la partícula hacia la pared.

Considerando una partícula esférica de radio  $R_S$ , la cual emplea un período de tiempo  $t_e$ , fija a la pared como lo describe la fig. 16. Durante éste tiempo la partícula sufre intercambios de calor por radiación con la fuente y entonces es arrastrada a lo lejos dentro del volumen del lecho y sustituida por una nueva partícula, la temperatura inicial es la que corresponde a la temperatura del volumen del lecho; el proceso continua de ésta forma con la sustitución de partículas comuni

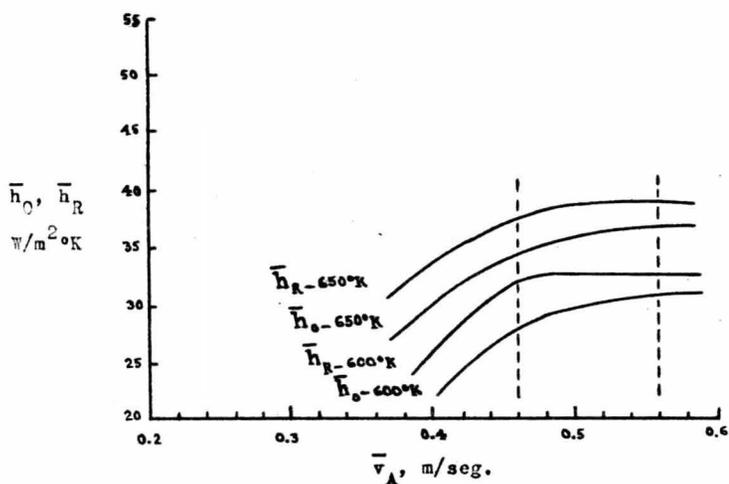


Fig. 15. Diagrama de  $\bar{h}_R$  y  $\bar{h}_O$  contra la velocidad lineal del gas, para perdigones de hierro,  $\epsilon = 0.6$ ,  $R_S = 0.01$  cm.

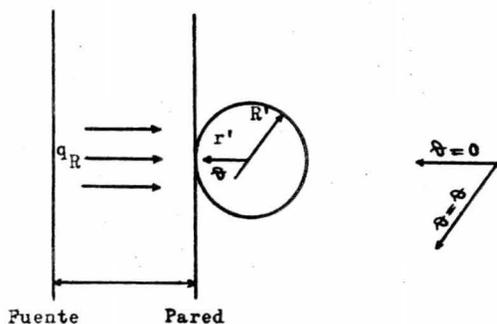


Fig. 16. Representación esquemática de el modelo usado para la interpretación de los resultados.

cando rápidamente sus excesos de contenido de calor al resto de las -- partículas del lecho.

De éste modo la velocidad global de transferencia de calor desde la pared (o superficie de calentamiento) puede ser obtenida por la suma de las contribuciones individuales debidas a las partículas.

Ordinariamente la representación del intercambio de calor radiante demostrada en la fig. 16 requerirá de un conjunto de complicadas -- ecuaciones integrodiferenciales debido a la unión de la conducción -- transitoria con un flujo radiante espacialmente no uniforme disminuyendo sobre la superficie de la esfera.

Esto puede ser demostrado, de cualquier modo, que cuando la distancia de la fuente es mucho mayor que el radio de la partícula (es decir,  $x \gg R_s$  en la fig. 16) la radiación disminuye sobre la superficie siendo observada como paralela. Bajo éstas condiciones, para una fuente de cuerpo negro, la exposición de el problema es simplificada a:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) \right],$$

$$0 \leq r \leq R_s \quad (27)$$

Las condiciones a la frontera están dadas por:

$$T = T_s \quad \text{a} \quad t = 0 \quad (28)$$

$$T = \text{finita a } r = 0, \quad \text{o} \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad \text{a} \quad r = 0 \quad (29)$$

y

$$k \frac{\partial T}{\partial r} = \epsilon F(\theta) \left[ T_F^4 - T_c^4 \right] \quad \text{a} \quad r = R_s \quad (30)$$

donde  $\epsilon$  es la emisividad de la partícula y  $F(\theta)$  es un factor de criterio, el cual tiene la siguiente forma:

$$F(\theta) = \cos \theta, \text{ para } 0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2} \quad \text{y} \quad \frac{3}{2}\pi \leq \theta \leq 2\pi \quad (31)$$

y

$$F(\theta) = 0, \text{ para } \frac{\pi}{2} \leq \theta \leq \frac{3}{2}\pi \quad (32)$$

Debido a la no linealidad de las condiciones a la frontera en la ecuación (30) y a la falta de simetría esférica, la solución de la ec.(27) representa un problema de cálculo.

Sin embargo, son posibles más simplificaciones al considerar lo siguiente. Al desarrollarse soluciones numéricas (48) para el problema definido por las ecs. (27-30) para un caso especial de simetría esférica, es decir,  $\frac{\partial T}{\partial \theta} = 0$ , y  $F(\theta) = \text{constante} = \bar{F}$ . Los resultados fueron presentados por el diagrama del incremento de una temperatura adimensional contra un tiempo adimensional ( $x^t/R_S^2$ ) con una cantidad  $k'/\sigma \bar{F} T_P^3 R_S^3$ , conocida como el número de radiación, como un parámetro, para varias relaciones de las temperaturas inicial de la partícula y de la fuente.

Lo único a propósito para el presente caso es lo siguiente: (i) Para moderar las grandes relaciones de temperatura y disminuir los incrementos en la temperatura, esto último correspondiendo a los pequeños tiempos de residencia, "el movimiento de radiación" fué despreciado así la esfera puede ser observada como recibiendo un flujo constante, como el definido por la relación inicial de temperatura. (ii) Para grandes valores de el número de radiación, correspondiendo a partículas

de radios pequeños, y/o gran conductividad térmica, la temperatura -- dentro de la esfera puede ser observada como uniforme en un tiempo determinado.

La consecuencia importante de éste criterio, si satisfecho, es -- que simplifica la ecuación diferencial parcial (27) a la siguiente forma:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{3\sigma \bar{\mathcal{F}} \epsilon}{\rho C_p R_s} (T_F^4 - T^4) \quad (33)$$

Las condiciones a la frontera son:

$$T = T_s \quad \text{a} \quad t = 0 \quad (34)$$

La solución de la ec. (33) con las anteriores condiciones a la frontera es fácilmente obtenida y se puede escribir en la siguiente forma:

$$\frac{1}{4T_F^4} \ln \frac{(T_F + T)(T_F - T_s)}{(T_F - T)(T_F - T_s)} + \frac{1}{2T_F^3} \left[ \tan^{-1} \left( \frac{T}{T_F} \right) - \tan^{-1} \left( \frac{T_s}{T_F} \right) \right] = \frac{3\sigma \epsilon \bar{\mathcal{F}}}{\rho C_p R_s} t \quad (35)$$

Los números de radiación correspondientes a los resultados experimentales, dieron antes, rangos desde  $(3.25 \times 10^4)$  a  $(1.0 \times 10^5)$  y fueron aceptables más allá del criterio para la validez de las ecs. (33-35); esto puede por lo tanto hacer razonable la suposición de temperaturas uniformes dentro de la partícula, igualmente si el flujo incidente (es decir el factor de criterio) fué espacialmente no uniforme. Las bases de éste argumento son: Desde un punto de vista físico la validez de la -- asíntota expresada por la ec. (35) corresponde a las situaciones donde la llegada de calor a la superficie de la partícula es conducida a lo lejos muy rápidamente, resultando en una temperatura espacialmente uniforme dentro de la partícula. Este criterio más adecuado para un flujo incidente uniforme, es razonable para suponer que la pequeña variación

espacial en la temperatura resultará igual en caso que el flujo incidente fuera no uniforme, proporcionando esta no uniformidad el no tomar formas extremas (como el punto de origen). En estas condiciones la ec. (35) puede ser usada para describir el comportamiento del tiempo-temperatura de la partícula con un valor medio escogido apropiadamente de el factor de criterio .

El punto (i) discutido anteriormente, señala la existencia de un régimen de flujo constante para un período inicial de tiempo, es de interés porque para la combinación de parámetros, correspondiendo a las condiciones experimentales, éste período de flujo constante tiene un rango entre 1-2 seg., dependiendo sobre el material actual usado. Como estos períodos de tiempos son mucho más grandes que el tiempo de contacto partícula-pared reportados en la literatura, la consecuencia de eso es que para las condiciones experimentales la velocidad del calor ganada por las partículas puede ser considerada como una función lineal de el tiempo y es "independiente del valor actual del tiempo de residencia adyacente para la superficie de calentamiento". El tiempo de contacto de la partícula fué un parámetro importante y único, el cual no puede ser medido directamente.

Bajo estas condiciones donde es conocido el criterio para la temperatura de partícula uniforme y flujo constante, es decir (i) e (ii), la expresión para la transferencia de calor radiante dentro del lecho toma una forma particularmente simple:

$$Q_s = \frac{dT}{dt} c_p \rho \frac{4\pi R_s^3}{3} = \bar{h} \sigma 4\pi R_s^2 (T_F^4 - T_s^4) \quad (36)$$

$Q_s = \text{constante}$ , esto es, independiente de  $t$ ,

donde  $Q_s$  es la velocidad de transferencia de calor (energía/tiempo) -

asociada con el área de contacto partícula-pared.

Por el uso de la ec. (36) una predicción es fácilmente hecha para la transferencia de calor radiante encontrada por las condiciones experimentales. Para el objeto de los cálculos suponemos que  $\bar{F}$  el factor de criterio fué 0.25 en el caso de alúmina y partículas de carburo de silicón, y que  $\bar{F}$  fué 0.22 para perdigones de hierro.

Además, las partículas fueron consideradas que forman un empaque triangular cuando están en contacto con la pared.

La elección de el valor numérico para el factor de criterio es un poco arbitraria en este caso. El valor actual escogido fué basado sobre la definición de un factor de criterio medio (49) entre una esfera, en una unión triangular y una superficie plana adyacente. Estos valores fueron corregidos adecuadamente para la emisividad apropiada de las partículas y para el hecho de que el área original fuese mayor que el área de contacto con la pared de la partícula correspondiente. En la selección del valor de  $\bar{F}$  no corregido fué hecho por otra reflexión o nueva irradiación desde partículas adyacentes o para un calor adicional absorbido por capas subsecuentes de partículas. Es de esperarse, por lo tanto que el análisis producirá predicciones un poco menores que los valores medidos actualmente.

Como las partículas usadas no fueron exactamente esféricas, el refinamiento adicional del análisis puede requerir el establecimiento de el problema en la forma de ecuaciones integrodiferenciales, no fué ideado para ser justificado con este caso.

Una comparación de los valores predecidos y calculados es demostrada en las figs. 17-19, donde  $Q$ , la velocidad global del flujo de ca

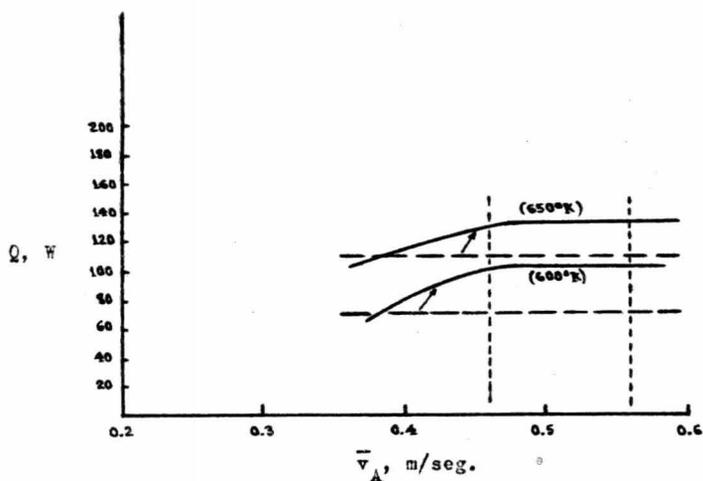


Fig. 17. Una comparación de los valores medidos y predcidos (---) de la velocidad de transferencia de calor, como una función de la velocidad del gas para perdigones de hierro.  $\epsilon = 0.6$ ,  $R_S = 0.01$  cm.

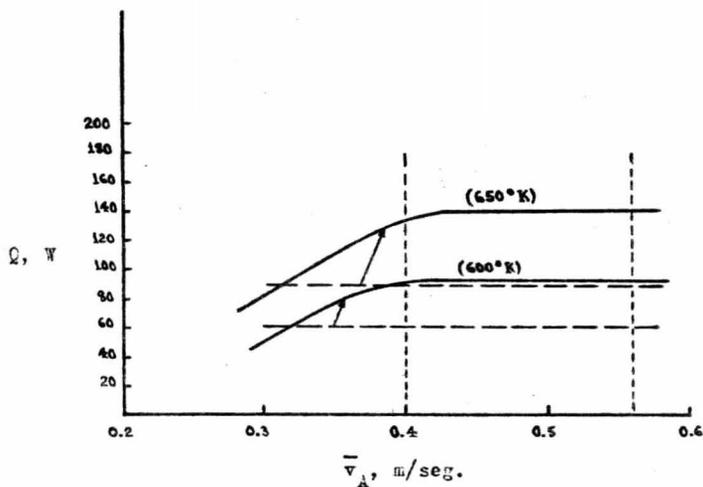


Fig. 18. Una comparación de los valores medidos y predcidos (---) de la velocidad de transferencia de calor como una función de la velocidad lineal del gas, para alúmina blanca.  $\epsilon = 0.9$ ,  $R_S = 0.015$  cm.

lor (sobre el área de contacto lecho-pared =  $\pi d_B L'$ ) está graficada --  
contra la velocidad lineal del gas para los diversos materiales usados.  
Vemos, que el ajuste entre lo predecible y lo medido es absolutamente  
en la región plana en donde la radiación está considerada para predomi-  
nar como el factor de control global.

El ajuste encontrado entre la predicción y lo medido mantiene la  
evidencia para la validez del modelo propuesto y permitirá el uso de -  
éste para la estimación de la importancia relativa de la contribución  
radiante a la transferencia de calor, para una variedad de condiciones.

### II.3.1. ESTIMACION DE LA IMPORTANCIA RELATIVA DE LA CONTRIBUCION RADIANTE

En el orden para proporcionar una estimación del rango de varia--  
bles sobre las cuales la radiación puede ser importante, debemos consi-  
derar una partícula esférica de una temperatura inicial dada en contac-  
to con una superficie calentada por un cierto período de tiempo.

Si los valores de las propiedades son conocidos, el calor ganado  
por la partícula debido a la convección (es decir, la conducción a tra-  
vés de el gas y dentro de la partícula) puede ser calculada por el uso  
de un método descrito por Botterill (45-47).

Si el número de radiación es lo suficientemente grande, el incre-  
mento en el contenido de calor puede ser calculado de la ec. (35); la  
validez de este criterio para combinaciones de valores propios, está -  
fácilmente comprobada por las referencias (48).

Podemos proseguir por la formación de la relación  $R' = \text{flujo radi}$

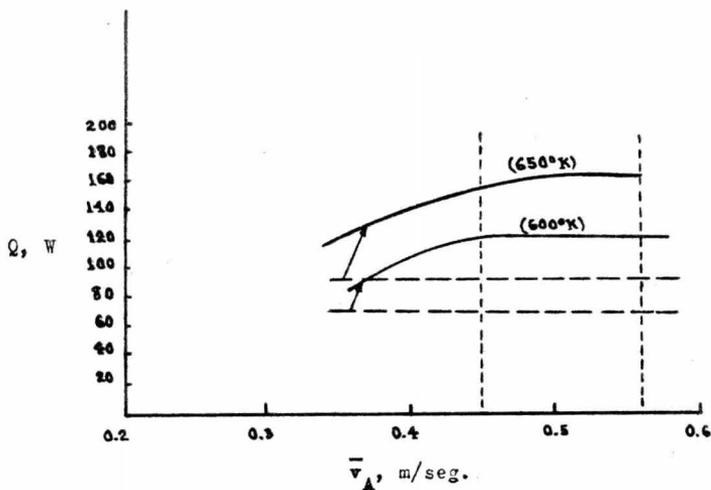


Fig. 19. Una comparación de los valores medidos y predecidos (---) de la velocidad de transferencia de calor como una función de la velocidad lineal del gas, para carburo de silicón.  $\zeta = 0.9$ ,  $R_S = 0.01$  cm.

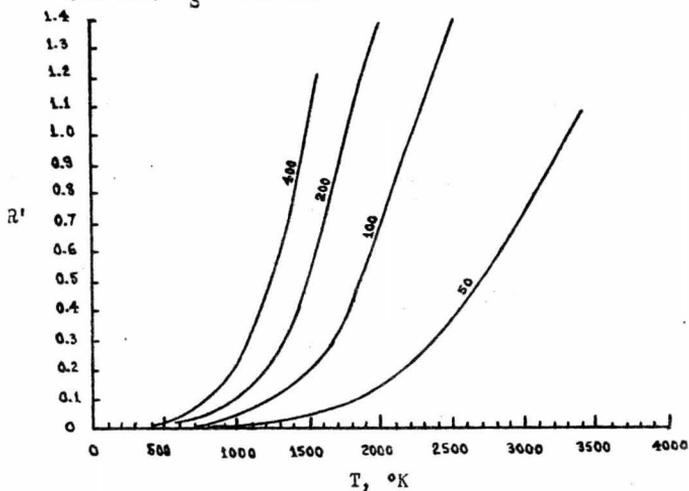


Fig. 20. Diagrama de la relación calculada,  $R'$  = flujo radiante/flujo de convección contra la fuente de temperatura para partículas de carburo de silicón,  $R_S = 0.0025$  cm. Los números sobre las curvas significan los tiempos de residencia en msec.

activo/flujo de convección y examinar la dependencia de ésta cantidad sobre las variables de operación. Esta es ilustrada en las figs. 20-23 donde están presentados diagramas de  $R'$  contra la fuente de temperatura con el tiempo de exposición de la partícula como un parámetro, para varios tamaños de partículas. Los valores propios de las partículas -- usadas en los cálculos corresponden a las de carburo de silicón; el -- factor de criterio  $\mathcal{F}$  fué tomado como 0.5, la temperatura inicial de la partícula como 300°K, y el empaquetamiento de los sólidos de acuerdo con la pared fué tomado para ser triangular.

La inspección de las figs. 20-23 demuestra, como esperamos, que  $R'$ , la importancia relativa del mecanismo radiante, incrementa con el aumento de la fuente de temperatura. Además, un incremento en el tiempo de residencia de la partícula también tiende a aumentar el valor de la importancia relativa de la radiación; esto aparece intuitivamente -- correcto cuando la velocidad de transferencia por convección está muy marcadamente dependiendo sobre el tiempo de residencia de la partícula, considerando éste efecto sobre el flujo radiactivo es probablemente -- que sea mucho menos pronunciado.

El efecto del tamaño de partícula sobre  $R'$  está ilustrado en la -- fig. 24, donde  $R'$  está graficada contra la temperatura de pared, con -- el tamaño de partícula como un parámetro, para un tiempo de residencia constante. Está visto que para menores diámetros de partículas que están alrededor de  $2 \times 10^{-2}$  cm.,  $R'$  tiende a incrementar con la disminución del tamaño de partícula, considerando que lo inverso es verdadero para partículas más grandes, demostrando un incremento con el aumento de -- los diámetros de partículas.

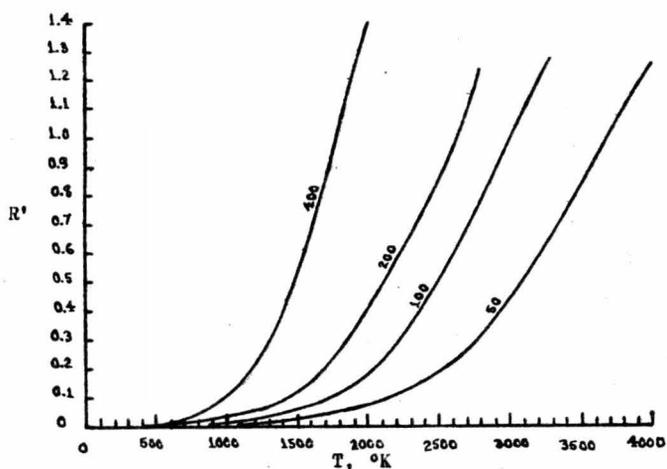


Fig. 21. Diagrama de la relación calculada,  $R'$  = flujo radiante/flujo de convección contra la fuente de temperatura para partículas de carburo de silicón,  $R_s = 0.005$  cm. Los números sobre las curvas significan los tiempos de residencia en -- msec.

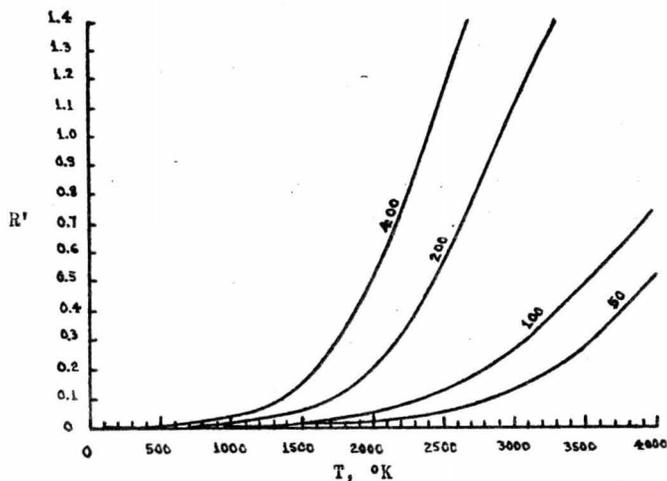


Fig. 22. Diagrama de la relación calculada,  $R'$  = flujo radiante/flujo de convección contra la fuente de temperatura para partículas de carburo de silicón,  $R_s = 0.01$  cm. Los números sobre las curvas significan los tiempos de residencia en -- msec.

A medida que  $T \rightarrow T_p$  la cantidad  $(T_p - T)$  se aproxima a cero, es -- más segura que  $(T_p^4 - T^4)$ . conforme el tamaño de partícula es incrementado, el constante flujo asintótico es aproximado, de éste modo para un tiempo de residencia mayor  $R'$  tiende a incrementar con el aumento del tamaño de partícula. Este comportamiento es enteramente consistente -- con el reporte encontrado en la literatura (47,50) para el efecto en -- el cual una partícula con tiempo de residencia constante el flujo por convección pueda mostrar un máximo para un determinado tamaño de partícula.

Al ser investigada la dependencia de los coeficientes de transferencia de calor sobre la velocidad del gas y sobre la fuente de temperatura, se encontró que para menores velocidades gaseosas lineales  $\bar{h}_0$  y  $\bar{h}_R$  aumentan con la velocidad del gas, alcanzando una etapa en la cual son virtualmente independientes.

La independencia sustancial de la velocidad de transferencia de -- calor radiante sobre las velocidades lineales del gas (esto es, sobre la velocidad de sustitución del sólido, proporcionando el criterio  $pa$  para un mínimo mezclado estable de los sólidos) es consistente con el modelo matemático desarrollado.

Los coeficientes de transferencia de calor fueron establecidos pa ra ser muy fuertemente afectados por la fuente de temperatura con tal que la radiación fuera realmente la forma predominante de transferencia de calor.

Los coeficientes de transferencia de calor radiante establecidos fueron mucho más pequeños (por factores de 10-30) que los coeficientes de transferencia de calor por convección reportados en la literatura --

para condiciones experimentales anólogas; de esto se puede razonar que los errores experimentales significantes pueden ser introducidos por pequeñas desviaciones de la temperatura de pared que desde el lecho. - Estos argumentos pueden ser seguramente deducidos, de cualquier modo, porque la fuerza de conducción de la temperatura para la transferencia radiante fué completamente elevada (alrededor de  $300^{\circ}\text{K}$ ) a fin de que - el flujo radiante (producto del coeficiente de transferencia y de la fuerza de conducción) tienda a ser mucho más grande que la velocidad - de transferencia por convección, debido a las pequeñas diferencias de temperatura del lecho y de la pared.

Los resultados son interpretados en términos de un modelo, postulando la transferencia de calor por radiación desde la fuente, hacia - las partículas durante su tiempo de residencia finito con la pared, y su subsecuente sustitución por nuevas partículas desde el volumen de - el lecho.

La formulación rigurosa de el problema como la conducción transitoria en una esfera con un flujo radiante incidente espacialmente variable puede ser colocada como algo difícil en el problema de cálculo. - Fué demostrado, sin embargo, por Couderc y Szekely, que para las condiciones experimentales dadas los números de radiación fueron lo bastante grande para que las partículas puedan ser observadas como uniformes en temperatura a cualquier tiempo dado. Físicamente, un número grande de medios de radiación de calor pueden conducir hacia el interior de - la partícula mucho más fácilmente que la velocidad a la cual es llevada con la superficie limitante. Para números de radiación muy grandes, correspondiendo a las condiciones experimentales, fué razonable el su-

poner temperaturas uniformes de partículas igual que en el caso de un flujo radiante variable espacialmente distribuido.

La consecuencia matemática de lo anterior es que la ecuación diferencial parcial es reducida a una ecuación diferencial ordinaria simple, la solución de la cual es fácilmente obtenida.

Esto fué demostrado, además, que para las condiciones experimentales y para el tiempo de residencia de una partícula típica encontrado en la literatura, el incremento en la temperatura de la partícula fué pequeño, de modo que la partícula pueda ser observada como recibiendo un flujo de calor constante, durante un tiempo en la vecindad de la pared. El consecuente significado es que bajo éstas condiciones experimentales la velocidad de transferencia de calor a través de una área de contacto partícula-pared fué independiente de la velocidad de sustitución de la partícula, (proporcionando una fluidización adecuada -- constante) así de la agitación. Una estimación teórica de la velocidad de transferencia de calor no requiere un conocimiento a priori del tiempo de residencia de la partícula.

Esto es un marcado contraste para el trabajo de convección en lechos fluidizados en donde el tiempo de contacto partícula-pared no puede ser medido independientemente de las características de la transferencia de calor de el sistema.

El modelo propuesto ha permitido la predicción de las velocidades de transferencia de calor debido a la radiación térmica sin tener que estipular el tiempo de residencia de la partícula. Los valores teóricos predecibles y los valores experimentales medidos de las velocidades de transferencia de calor fueron encontrados que son casi razona--

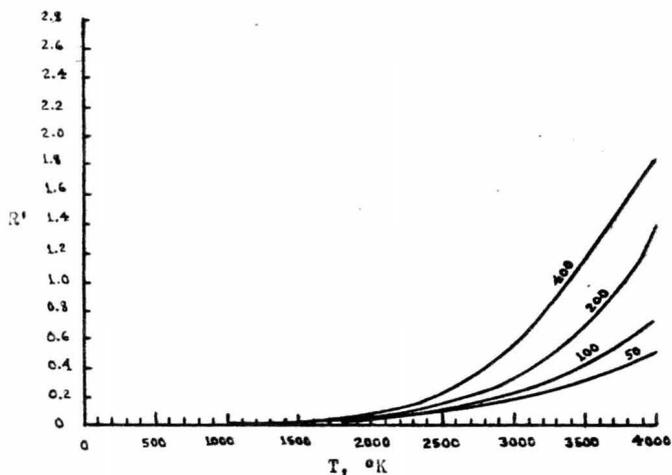


Fig. 23. Diagrama de la relación calculada,  $R'$  = flujo radiante/flujo de convección contra la fuente de temperatura para partículas de carburo de silicón,  $R_s = 0.05$  cm.

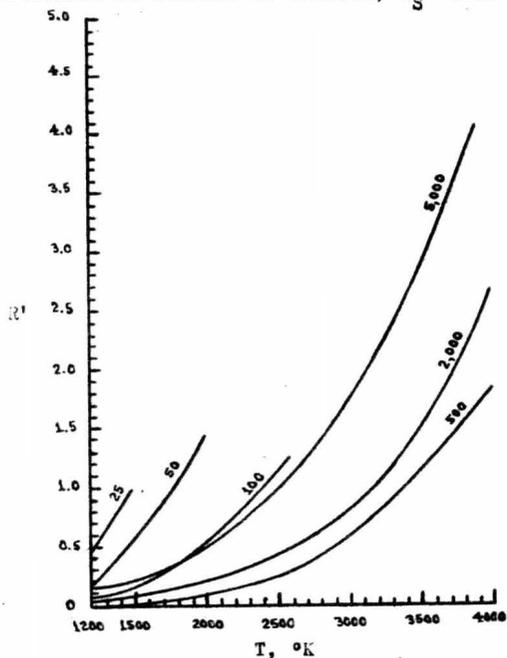


Fig. 24. Diagrama de la relación calculada,  $R'$  = flujo radiante/flujo de convección contra la fuente de temperatura para partículas de carburo de silicón, para un tiempo de residencia de 400 nseg. Los números sobre las curvas significan el radio de la partícula  $\times 10^4$  cm.

bles, así proporcionando evidencia para el comportamiento del modelo.

Se estableció que la radiación térmica puede contribuir a una porción significativa del flujo de calor de la pared al lecho para temperaturas de pared superiores alrededor de  $1000^{\circ}\text{C}$ , en particular para tiempos de residencia de partículas pequeñas y partículas grandes. Esto parece estar de acuerdo con la radiación térmica en lechos empacados, en donde el límite para los efectos significantes de la radiación fueron situados alrededor de  $600^{\circ}\text{C}$  (51).

Se observa que algunas suposiciones que fueron hechas para simplificar la derivación de los resultados mostrados en las figs. 20-23, están resumidas en: (i) La radiación térmica y la convección térmica fueron consideradas independientemente, despreciando cualquier interacción entre ellas. (ii) Un valor medio fué usado para el factor de criterio. (iii) Los efectos posibles debidos a la variación de la distribución espacial del flujo incidente son despreciables.

La interacción de los flujos de radiación y de convección puede ser particularmente significativa cuando estos dos son comparables en magnitud. El uso de un valor medio para el factor de criterio y el despreciar las variaciones de temperaturas de la distribución espacial -- fué completamente justificado para la interpretación de los resultados experimentales a causa de los valores muy altos de los resultados experimentales debidos a los valores muy grandes del número de radiación.

Durante un tiempo el número de radiación fué lo bastante grande -- en los casos representados en las figs. 20-23 para garantizar la ausencia de gradientes internos para un flujo incidente con distribución espacial uniforme, esto no es cierto, si éste criterio puede ser satisfe

cho para el flujo incidente demostrando su variación espacial significativa. Considerando por lo tanto que el uso principal de las figuras - 20-24 es para proporcionar una definición de el rango de temperaturas donde el mecanismo de convección para la transferencia de calor predomina. Además, éstas gráficas pueden también ser útiles para la definición de el rango de variables (la temperatura, el tamaño de partícula, el tiempo de residencia, etc.) para las cuales la interacción de la — convección y de la radiación pueda ser estudiada.

### III. DESARROLLO DE MODELOS

Varios modelos pueden ser propuestos para reacciones no-catalíticas sólido-gas. Considerando el modelo del núcleo contrayéndose (8) -- que supone un núcleo sólido impermeable sin reaccionar, los postulados del modelo homogéneo (55) donde el sólido sin reaccionar es exactamente permeable a medida que el sólido ha reaccionado. Para reacciones -- que son intermedias entre estos dos extremos, Ishida y Wen (60) supusieron dos difusividades, generalmente distintas y diferentes de cero, -- para regiones sin reaccionar y reaccionando. Calvelo y Cunningham (56) usan el modelo de dispersión sólida, el modelo de poro cilíndrico interconectado (61) y el modelo de generación de poros para explicar el cambio en el área de superficie y la difusividad efectiva con la reacción química. Szekely y Evans (62) propusieron dos modelos estructurales --el modelo de poro cilíndrico y el modelo del grano-- para describir el progreso de la reacción en términos de la porosidad, el tamaño de grano, las difusividades y la constante de velocidad de reacción intrínseca.

#### III.1. MODELO DE PLACAS PARALELAS PARA REACCIONES NO-CATALITICAS

##### SOLIDO-GAS

Suponemos que la matriz del sólido consiste de un número de placas paralelas, de  $2L_g$  de espesor, separada por poros paralelos, de  $2L_p$  de espesor (fig. 25). La porosidad de la matriz del sólido es  $L_p/(L_g + L_p)$ . Debido a la reproducción del modelo de las placas y poros disemi-

nados, necesitamos sólo considerar la región entre  $x = -L_p$  y  $x = L_s$ .

Siguiendo en gran parte a Szekely y Evans (62), hacemos las siguientes suposiciones:

(1) Mantener la aproximación del estado casi-permanente.

(2) La matriz del sólido es semi-infinita, extendiéndose desde  $y = 0$ , la superficie de la matriz del sólido expuesta al volumen de la fase gaseosa, hasta  $y = \infty$ .

(3) La resistencia de la transferencia de masa exterior es despreciable.

(4) Una reacción irreversible, de primer orden con respecto a las especies A, ocurriendo la reacción de frente la cual es la interfase entre el sólido que ha reaccionado, designado como la ceniza, y el sólido sin reaccionar.

(5) La reacción química no hace cambiar las dimensiones de las placas y de los poros. El sólido sin reaccionar impermeable, no obstante, llega a ser permeable cuando se transforma en ceniza.

(6) El sistema es isotérmico durante el proceso.

(7) Sólo la difusión longitudinal en la dirección de las "y" es significativa en el interior del poro.

(8) Sólo la difusión transversal en la dirección de las "x" es significativa en el interior de la ceniza.

En principio, hay sólido sin reaccionar en todos los niveles de las "y". Conforme el tiempo avanza, la reacción frontal se desplaza en dirección de las "y". En el tiempo  $t_1$ , el punto ínfimo de la reacción frontal empieza a moverse desde la superficie inferior de la placa sólida. Si definimos  $y_1$  como la "y" correspondiente al punto ínfimo de -

la reacción frontal, entonces  $y_1 > 0$  cuando  $t > t_1$ . En ese tiempo el sistema es separado en dos regiones: La región I,  $0 < y < y_1$ , donde solamente la ceniza está existiendo y la región II,  $y_1 \leq y < \infty$ , en donde la última parte de la placa sólida es sólido sin reaccionar en algunos niveles.

Las definiciones de las variables adimensionales son encontradas en la nomenclatura.

Debemos primero considerar la placa sólida con  $\tau > \tau_1$  teniendo dos regiones para ser analizadas.

En la región I,  $0 < \eta < \eta_1$

$$\frac{\partial^2 \gamma_s^I}{\partial \xi^2} = 0 \quad (37)$$

$$\text{Condiciones a la frontera 1} \quad \xi = 0 \quad \gamma_s^I = \gamma_p^I \quad (38)$$

$$\text{Condiciones a la frontera 2} \quad \xi = 1 \quad \frac{\partial \gamma_s^I}{\partial \xi} = 0 \quad (39)$$

Resolviendo, obtenemos

$$\gamma_s^I = \gamma_p^I \quad (40)$$

Es decir, la concentración de la especie A dentro de la región reaccionando completamente a cualquier nivel de "y" es la misma que la concentración en el interior del poro al mismo nivel.

En la región II,  $\eta_1 \leq \eta < \infty$

$$\frac{\partial^2 \gamma_s^{II}}{\partial \xi^2} = 0 \quad (41)$$

$$\text{Condiciones a la frontera 1} \quad \xi = 0 \quad \gamma_s^{II} = \gamma_p^{II} \quad (42)$$

$$\text{Condiciones a la frontera 2} \quad \xi = \lambda \quad \frac{\partial \gamma_s^{II}}{\partial \xi} = -\infty \gamma_s^{II} \quad (43)$$

Resolviendo, obtenemos

$$\gamma_s^{\text{II}} = \frac{\gamma_p^{\text{II}}}{1 + \alpha \lambda} \quad (44)$$

y

$$\frac{d\gamma_s^{\text{II}}}{d\xi} = - \frac{\alpha \gamma_p^{\text{II}}}{1 + \alpha \lambda} \quad (45)$$

Cuando  $\tau \leq \tau_1$ , sólo existe una región la cual ha reaccionado parcialmente la mayor parte y correspondiendo por lo tanto a la región II. Por definición de  $\gamma_p$  similar a  $\gamma_p^{\text{II}}$ , obtenemos,

$$\gamma_s = \frac{\gamma_p}{1 + \alpha \lambda} \quad (46)$$

Considerando el movimiento de la reacción frontal. El balance de masa demuestra que

$$\frac{d\lambda}{d\tau} = \alpha \beta \gamma_s^{\text{II}} \Big|_{\lambda} \quad (47)$$

$$\text{Condiciones a la frontera} \quad \tau = 0 \quad \lambda = 0 \quad (48)$$

Substituyendo la ec. (44) dentro de la ec. (47) e integrando, en substitución de  $\int_0^{\tau} \gamma_p^{\text{II}} d\tau$  por  $\phi^{\text{II}}$ ,

$$\phi^{\text{II}} = \frac{1}{\alpha \beta} \left( \frac{\alpha}{2} \lambda^2 + \lambda \right) \quad (49)$$

En consecuencia,

$$\lambda = \frac{1}{\alpha} \left( \sqrt{2 \alpha^2 \beta \phi^{\text{II}} + 1} - 1 \right) \quad (50)$$

Debemos considerar el poro con  $\tau > \tau_1$ , por lo tanto hay dos regiones para ser analizadas.

En la región I,  $0 < \eta < \eta_1$

$$\frac{d^2 \gamma_p^I}{d\eta^2} = 0 \quad (51)$$

En la región II,  $\eta_1 \leq \eta < \infty$

$$\frac{d^2 \gamma_p^{II}}{d\eta^2} + \delta \frac{d\gamma_s^{II}}{d\xi} \Big|_{\xi=0} = 0 \quad (52)$$

Si substituímos la ec. (50) dentro de la ec. (45) y subsecuentemente - substituímos la ec. (45) dentro de la ec. (52), obtenemos

$$\frac{d^2 \gamma_p^{II}}{d\eta^2} - \frac{\alpha \delta \gamma_p^{II}}{\sqrt{2\alpha^2 \beta \phi^{II} + 1}} = 0 \quad (53)$$

Integrando  $\gamma_p^I$  y  $\gamma_p^{II}$  en la ec. (51) y (53) obtenemos

$$\frac{d^2 \phi^I}{d\eta^2} = 0 \quad (54)$$

$$\frac{d^2 \phi^{II}}{d\eta^2} = \frac{\alpha \delta \phi^{II}}{\sqrt{2\alpha^2 \beta \phi^{II} + 1}} \quad (55)$$

Las condiciones a la frontera son:

$$1 \quad \eta = 0 \quad \phi^I = \tau \quad (56)$$

$$2 \quad \eta = \eta_1 \quad \phi^I = \phi^{II} (= \phi |_{\eta_1}) \quad (57)$$

$$3 \quad \eta = \eta_1 \quad \frac{d\phi^I}{d\eta} = \frac{d\phi^{II}}{d\eta} \quad \left( = \frac{d\phi}{d\eta} \Big|_{\eta_1} \right) \quad (58)$$

$$4 \quad \eta = \infty \quad \phi^{II} = 0 \quad (59)$$

La solución de

$$\eta = \sqrt{\frac{3\alpha^3 \beta^2}{\delta}} \left\{ \frac{\tau - \phi |_{\eta_1}}{[\sqrt{2\alpha^2 \beta \phi |_{\eta_1} + 1} (2\alpha^2 \beta \phi |_{\eta_1} - 2) + 2]^{1/2}} \right.$$

$$+ \left. \int_{\phi^{\text{II}}}^{\phi|\eta_1} \frac{d\phi^{\text{II}}}{\left[ \sqrt{2\alpha^2\beta\phi^{\text{II}} + 1} (2\alpha^2\beta\phi^{\text{II}} - 2) + 2 \right]^{1/2}} \right\}. \quad (60)$$

Cuando

$$\phi^{\text{II}} = \phi|\eta_1, \quad \lambda = 1 \quad (61)$$

Esto es explicado, de la ec. (49),

$$\phi|\eta_1 = \frac{\alpha + 2}{2\alpha\beta} \quad (62)$$

Por substitución de las ecs. (49), (61) y (62) dentro de la ec. (60) e integrando, obtenemos una relación entre  $\eta$  y  $\lambda$  como la siguientes:

$$\eta = \sqrt{\frac{3}{\alpha\delta}} \left[ \frac{\alpha\beta}{\sqrt{\alpha+3}} \tau + \frac{1}{\sqrt{3}} \log \left| \frac{\sqrt{\alpha\lambda+3} + \sqrt{3}}{\sqrt{\alpha\lambda+3} - \sqrt{3}} \right| - 2\sqrt{\alpha\lambda+3} \right. \\ \left. - \frac{1}{\sqrt{3}} \log \left| \frac{\sqrt{\alpha+3} + \sqrt{3}}{\sqrt{\alpha+3} - \sqrt{3}} \right| + \frac{3\alpha+10}{2\sqrt{\alpha+3}} \right]. \quad (63)$$

Como  $\lambda = 1$  obtenemos

$$\eta_1 = \sqrt{\frac{3}{\alpha\delta}} \left[ \frac{2\alpha\beta\tau - (\alpha+2)}{2\sqrt{\alpha+3}} \right] \quad (64)$$

La integración de  $\eta$  con respecto a  $\lambda$  desde  $\lambda = 0$  a  $\lambda = 1$  proporciona la penetración promedio:

$$\bar{\eta} = \sqrt{\frac{3}{\alpha\delta(\alpha+3)}} \left[ \alpha\beta\tau + \frac{\alpha^2 - 6\alpha - 36 + 12\sqrt{3}\sqrt{\alpha+3}}{6\alpha} \right] \quad (65)$$

Cuando  $\tau \leq \tau_1$ , hay solamente una región. Por definición de  $\phi$  similar a  $\phi^{\text{II}}$ , obtenemos,

$$\frac{d^2\phi}{d\eta^2} = \frac{\alpha\delta\phi}{\sqrt{2\alpha^2\beta\phi+1}} \quad (66)$$

Las condiciones a la frontera son:

$$1 \quad \eta = 0 \quad \phi = \tau \quad (67)$$

$$2 \quad \eta = \infty \quad \phi = 0 \quad (68)$$

La solución es

$$\eta = \sqrt{\frac{3\alpha^2\beta^2}{\delta}} \int_{\phi}^{\tau} \frac{d\phi}{\left[ \sqrt{2\alpha^2\beta\phi+1} (2\alpha^2\beta\phi-2) + 2 \right]^{1/2}} \quad (69)$$

Observando que  $\eta = 0$  para  $\lambda > (1/\alpha)(\sqrt{2\alpha^2\beta\tau+1}-1)$  expresamos

$\eta$  en términos de  $\lambda$  e integramos. Esto da

$$\eta = \sqrt{\frac{3}{\alpha\delta}} \left[ -\frac{1}{\sqrt{3}} \log \left| \frac{(\sqrt{2\alpha^2\beta\tau+1}+2)^{1/2} + \sqrt{3}}{(\sqrt{2\alpha^2\beta\tau+1}+2)^{1/2} - \sqrt{3}} \right| + 2(\sqrt{2\alpha^2\beta\tau+1}+2)^{1/2} \right. \\ \left. + \frac{1}{\sqrt{3}} \log \left| \frac{\sqrt{\alpha\lambda+3} + \sqrt{3}}{\sqrt{\alpha\lambda+3} - \sqrt{3}} \right| - 2\sqrt{\alpha\lambda+3} \right]. \quad (70)$$

La integración de  $\eta$  desde  $\lambda = 0$  a  $\lambda = (1/\alpha)(\sqrt{2\alpha^2\beta\tau+1}-1)$  proporciona la penetración promedio:

$$\eta = \frac{2}{\alpha} \sqrt{\frac{3}{\alpha\delta}} \left[ \frac{1}{3} (\sqrt{2\alpha^2\beta\tau+1}+2)^{1/2} * (\sqrt{2\alpha^2\beta\tau+1}-4) + \sqrt{3} \right]. \quad (71)$$

Cuando  $\tau < \tau_1$ , la reacción frontal atraviesa la superficie inferior del sólido en el punto

$$\lambda = \frac{1}{\alpha} (\sqrt{2\alpha^2\beta\tau+1}-1) \quad (72)$$

A medida que  $\tau$  incrementa,  $\lambda$  incrementa hasta que  $\lambda = 1$  a  $\tau = \tau_1$ .

De aquí,

$$\tau_1 = \frac{\alpha+2}{2\alpha\beta} \quad (73)$$

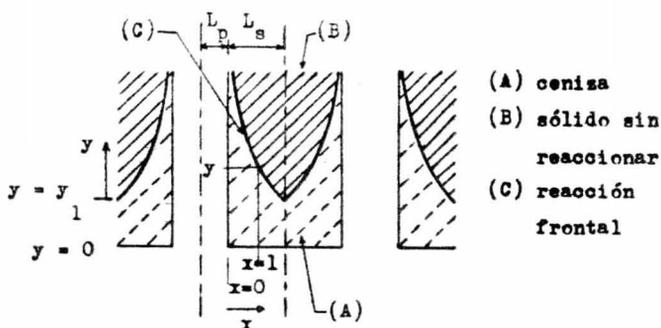


Fig. 25. Diagrama esquemático del modelo de placas paralelas.

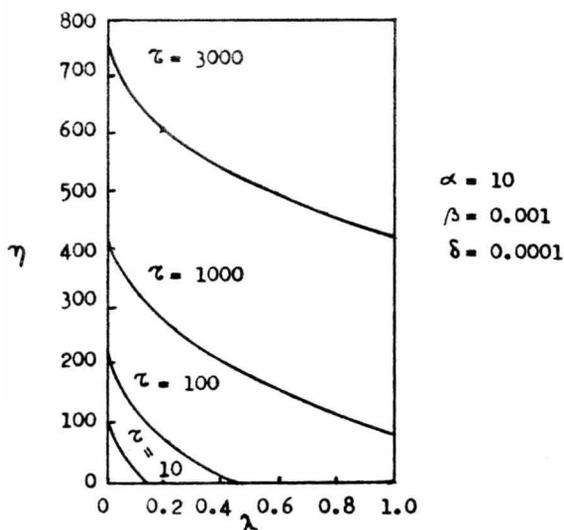


Fig. 26. Perfiles de la reacción frontal a diferentes  $\tau$ .

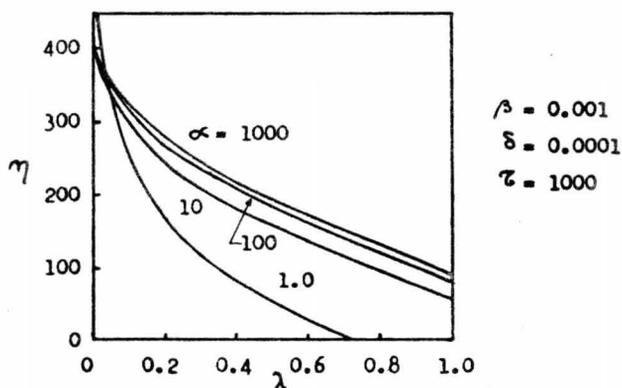


Fig. 27. Perfiles de la reacción frontal a diferentes  $\alpha$ .

Los principales resultados obtenidos anteriormente fueron incorporados en las ecs. (63), (65), (70) y (71). Estas ecuaciones demuestran que el progreso de la reacción, en términos de  $\eta$  y  $\bar{\eta}$ , está caracterizado por tres parámetros adimensionales,  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\delta$ . Debemos — ahora discutir  $\eta$  y  $\bar{\eta}$  separadamente.

#### 1. El perfil de la reacción frontal

Las ecs. (63) y (70) demuestran que

$$\eta = \eta(\tau) + \eta(\lambda) + K \quad (74)$$

donde  $\eta(\tau)$  es una función sólo de  $\tau$ ,  $\eta(\lambda)$  es una función sólo de  $\lambda$  y  $K$  es una constante. (En la ec. (70),  $K = 0$ .) Como el perfil de la reacción frontal ( $\eta$  como una función de  $\lambda$ ) es independiente de  $\tau$ , al aumentar o disminuir los cambios de  $\tau$  el perfil de la reacción frontal asciende o desciende sin distorsión. Observamos en la fig. 26 los perfiles típicos de la reacción frontal a diferentes  $\tau$ . Si uno compara los dos perfiles de la reacción frontal con diferentes tiempos en la fig. 5 de la referencia (62) se puede observar que, para el modelo de poro cilíndrico, los perfiles de la reacción frontal (designados como los parámetros de reacción en la referencia (62)) también parecieran ser poco afectados por el tiempo.

A causa de ésta independencia de  $\tau$ , el perfil de la reacción frontal a cualquier tiempo es una función de  $\alpha$  y  $\delta$  solamente. Con elevados valores de  $\alpha$ ,  $\alpha \lambda \gg \beta$ , obtenemos

$$\eta(\lambda) = \sqrt{\frac{3\lambda}{\delta}} \quad (75)$$

El perfil de la reacción frontal llega a ser independiente de  $\alpha$ . Observese en la fig. 27 donde los perfiles de la reacción frontal a dife

rentes  $\alpha$  están representados.

Las ecs. (63) y (70) demuestran que  $\eta$  es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de  $\delta$ . La fig. 28 demuestra los perfiles de la reacción frontal a diferentes  $\delta$ . El perfil llega a ser muy elevado a una  $\delta$  reducida.

## 2. Penetración promedio

Las ecs. (65) y (71) demuestran que

$$\bar{\eta} = \bar{\eta}(\tau) + \bar{K} \quad (76)$$

donde  $\bar{\eta}(\tau)$  es una función de  $\tau$  y  $\bar{K}$  es una constante. Cuando  $\tau > \tau_1$ , la ec. (65) gobierna, y  $\bar{\eta}$  llega a ser lineal con  $\tau$ . Con una gran  $\tau$ , el término  $\bar{\eta}(\tau)$  en la ec. (65) predomina y  $\bar{\eta}$  llega a ser proporcional a  $\tau$ . Esto es visto en la fig. 29 en donde  $\bar{\eta}$  está dibujada contra  $\tau$  a varias  $\alpha$ . La fig. 6 de la referencia (62) demuestra que para ambas el modelo del poro cilíndrico y el modelo del grano, las curvaturas de las curvas para la penetración promedio (designadas como penetración equivalente en la referencia (62)) gradualmente disminuyen hacia cero conforme el tiempo aumenta.

Cuando  $\alpha \gg 3$ , a grandes  $\tau$ ,

$$\bar{\eta} = \sqrt{\frac{3}{\delta}} \beta \tau \quad (77)$$

la penetración promedio llega a ser independiente de  $\alpha$ . La fig. 18 - de la referencia (62) demuestra que la penetración promedio coincide a grandes  $k$  para el modelo del poro cilíndrico. A muy bajas  $\alpha$ ,  $\alpha \ll 3$

$$\bar{\eta} = \sqrt{\frac{\alpha}{\delta}} \beta \tau \quad (78)$$

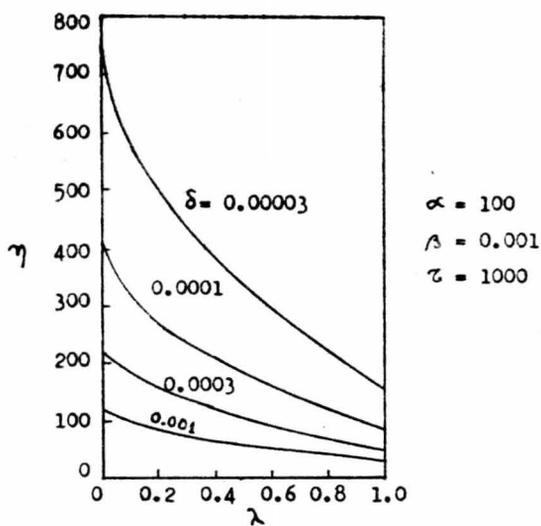


Fig. 28. Perfiles de la reacción frontal a diferentes  $\delta$ .

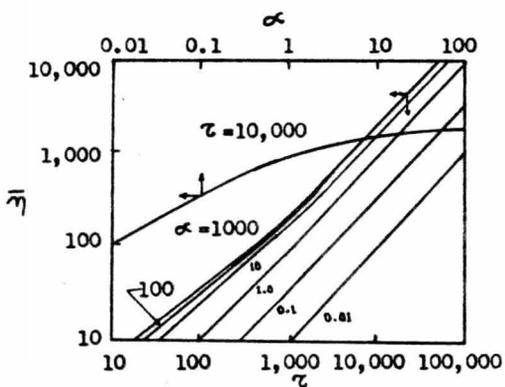


Fig. 29. Penetración promedio vs.  $\tau$  a diferentes  $\alpha$ , y penetración promedio vs.  $\alpha$  a  $\tau = 10,000$ .  $\beta = 0.001$ ,  $\delta = 0.0001$ .

la penetración promedio llega a ser proporcional a la raíz cuadrada de  $\alpha$ . La variación de  $\bar{\eta}$  con  $\alpha$  a una dada  $\tau$  está también demostrada en la fig. 29, en conformidad con las ecs. (77) y (78) para los casos limitantes de grandes y pequeñas  $\alpha$ .

El presente modelo es capaz de generar expresiones que significan relacionar explícitamente el progreso de la reacción a las diferentes estructuras, parámetros físicos y químicos.

Aunque el modelo de placa paralela pueda parecer demasiado simple para ser realístico, un modelo semejante puede ser establecido para tener buen éxito en describir el flujo del fluido en el interior de la matriz sólida porosa (58) y caracterizando la distribución del tamaño de poros de catalizadores (59). En contraste al modelo del núcleo contrayéndose el cual es más apropiado para sólidos no porosos (57), el presente modelo es apropiado para describir reacciones no-catalíticas sólido-gas en el interior de sólidos porosos. Ejemplos para los cuales éste modelo puede aplicarse abarcan la combustión de depósitos carbonosos sobre catalizadores y la reducción de óxidos metálicos.

### III.2. MODELO ESTRUCTURAL PARA REACCIONES NO-CATALITICAS SOLIDO-GAS CON MOVIMIENTO EN LA FRONTERA

Una representación general adimensional de la reacción irreversible entre un sólido poroso y un reactante gaseoso.

Consideramos una pastilla porosa de volumen  $V_p$  y de área superficial  $A_p$ , artificial de partículas individuales (granos) teniendo un volumen y una área de superficie  $V_g$  y  $A_g$  respectivamente. Las formas a

ser consideradas para las pastillas y los granos en el tratamiento subsecuente incluirán esferas, cilindros largos y planchas, el comportamiento de los cuales proporcionará una buena guía para más sistemas prácticos.

Consideramos que el material sólido formando la pastilla reacciona con un gas, irreversiblemente de acuerdo al esquema:



Las siguientes suposiciones adicionales son hechas:

(1) La aproximación del estado pseudo-permanente es apropiada para describir la concentración de A dentro de la pastilla.

(2) La resistencia debida a la transferencia de masa exterior es despreciable.

(3) La difusión dentro de la pastilla es una contra-difusión equimolar o con una baja concentración de las especies difundiendo.

(4) El sistema es isotérmico.

(5) La estructura sólida es macroscópicamente uniforme y no es afectada por la reacción.

(6) La difusión de los reactantes gaseosos a través de la capa de producto de los granos individuales no está limitando la velocidad.

La suposición (1) es generalmente aceptable para sistemas sólido-gas (67,68). El efecto de la transferencia de masa exterior (suposición 2) puede ser fácilmente incorporada dentro del análisis, pero en esta etapa se tendría que introducir un parámetro adicional. Ishida y Wen (60) demuestran que el efecto de la transferencia de masa exterior es despreciable si el número de Sherwood de la pastilla,  $k_m R_0 / D_e$ , es -

mucho mayor que 100. Mientras las suposiciones (3)-(5) son restrictivas, ellas son consideradas para ser apropiadas a un rango de problemas de interés práctico. Finalmente, es considerado que sería seguro el despreciar el efecto de la difusión a través de la capa de producto, a causa del pequeño tamaño de los granos. Calvelo y Smith (66) demuestran que la importancia de la difusión intragrano es despreciable, estipulando que el número de grano Biot,  $r_g k / D_g$  es mucho mayor que 1.

Dentro de la estructura de éstas suposiciones el problema puede ser expresado por la combinación de una expresión para la conservación del reactante gaseoso con un balance de masa para el sólido reaccionando. Así tenemos

$$De \nabla^2 C_A - v_A = 0 \quad (80)$$

donde  $De$  es el coeficiente de difusión efectiva dentro de la media de poros,  $C_A$  es la concentración del reactante, y  $v_A$  es la velocidad local de consumo de A.

Con respecto a la conservación del sólido, suponemos que dentro de cada grano la reacción frontal emplea la forma geométrica original (es decir, esferas concéntricas, o cilindros coaxiales, o superficies paralelas) para tiempos sucesivos.

Entonces la velocidad de reacción local con una superficie sólida puede ser expresada como

$$\rho_m \frac{dr}{dt} = b k C_A^n \quad (81)$$

donde  $\rho_m$  es la densidad molar de el sólido,

$r$  es la distancia de la coordenada perpendicular para el movimiento frontal de la reacción,

b es el factor estequiométrico, y

k es la constante de la velocidad de reacción.

Las condiciones a la frontera para las ecs. (80) y (81) pueden expresarse las estipulaciones que inicialmente todos los granos son no-reactivos, y que la concentración del reactante es mantenida a  $C_{A0}$  con la superficie exterior de la pastilla, y el perfil de concentración del reactante gaseoso es simétrico cerca de la línea central (centro) de la pastilla.

Se establece la relación entre la velocidad de reacción local y el consumo de A, proporcionada la geometría de los granos es especificada. Para placas planas, cilindros y esferas,  $v_A$  está dada como

$$v_A = (1 - \epsilon) k C_A^n \frac{A_g}{V_g} \left( \frac{A_g r}{V_g F_g} \right)^{F_g - 1} \quad (82)$$

Aquí,  $\epsilon$  es la porosidad de la pastilla, y  $F_g$  es el factor de forma, el cual tiene los valores de 1, 2 y 3 para placas planas, cilíndricas y esféricas, respectivamente.

Las ecs. (80) y (81) pueden ser expresadas en formas adimensionales por las ecs. (83) y (84):

$$\nabla^{*2} \psi - \sigma^2 \psi^n \xi_0^{F_g - 1} = 0 \quad (83)$$

y

$$\frac{\partial \xi_0}{\partial t^*} = -\psi^n \quad (84)$$

donde

$$\psi = \frac{C_A}{C_{A0}} \quad (85)$$

es decir, la concentración adimensional, normalizada con respecto al valor fijo en la superficie exterior de la pastilla,

$$\xi_0 = \frac{A_g \tau}{F_g V_g} \quad (86)$$

esto es, la posición adimensional de la reacción frontal dentro del grano, y

$$\bar{G} = \frac{F_p V_p}{A_p} \sqrt{\frac{(1-\epsilon) k C_{A0}^{n-1}}{D_e}} \frac{A_g}{V_g} \quad (87)$$

Aquí,  $\bar{G}$  es un parámetro el cual tiene un papel análogo al del módulo de Thiele en catálisis heterogénea, y  $F_p$  es el factor de forma para la pastilla, el cual tiene los valores de 1, 2 y 3 para placas, cilindros y esferas respectivamente.

$$\eta_0 = \frac{A_p R}{F_p V_p} \quad (88)$$

$\eta_0$  es la coordenada de longitud en el operador  $\nabla$ ; dado que una simetría radial o cilíndrica puede ser supuesta, los términos angulares no son considerados, y

$R$  es la coordenada de longitud dimensional dentro de la pastilla.

Finalmente,

$$t^* = \left( \frac{b k C_{A0}^n}{\rho_m} \frac{A_g}{F_g V_g} \right) t \quad (89)$$

es el tiempo adimensional.

Las condiciones a la frontera para las ecs. (83) y (84) son las siguientes:

$$\xi_0 = 1, \quad \text{a} \quad t^* = 0 \quad (90)$$

$$\psi = 1, \quad \text{a} \quad \eta_0 = 1 \quad (91)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial \eta_0} = 0, \quad \text{a} \quad \eta_0 = 0. \quad (92)$$

El sistema de ecs. (83), (84) y (90)-(92) es análogo al derivado anteriormente (64) en una forma dimensional. Esto hace, sin embargo, - proporcionar un tratamiento general en el que permitimos la consideración de pastillas esféricas, cilíndricas y planas, artificiales de granos esféricos, cilíndricos y planos.

Se observa que la representación adimensional de las ecuaciones - gobernando demuestran que las variables dependientes  $\xi_0$  y  $\psi$  están referidas a  $t^*$  y  $\eta_0$  y el parámetro sencillo, el cual aparece en ésta - formulación como  $\Gamma$ .

Esta cantidad  $\Gamma$  asociada con ambos parámetros estructural y cinético y, sobre la analogía del módulo de Thiele en catálisis heterogénea, será útil en la caracterización del sistema.

En general las ecuaciones gobernando tienen que ser resueltas numéricamente. Para propósitos más prácticos los resultados buscados no son dependientes de el tiempo y del espacio de  $\psi$  y  $\xi_0$ , pero en proporción a la extensión para la cual la pastilla pudo haber reaccionado a un tiempo dado.

En términos de los parámetros usados en la formulación, la extensión global de la reacción está definida como

$$X = \frac{\int_0^1 \eta_0^{(F_r-1)} (1 - \xi_0^{F_B}) d\eta_0}{\int_0^1 \eta_0^{(F_r-1)} d\eta_0} \quad (93)$$

### III.2.1. COMPORTAMIENTO ASINTOTICO

(i) Cuando  $\Gamma$  se aproxima a cero, la velocidad global es controlada por las cinéticas químicas, y la difusión dentro de la pastilla es rápida comparada con la velocidad de la reacción química. Bajo estas condiciones la concentración del reactante es uniforme por toda la pastilla ( $\psi = 1$ ). Además,  $\xi_0$  es independiente de  $\eta_0$ , aunque fija una función de  $t^*$ .

Bajo estas condiciones la ec. (84) es integrada para obtener

$$\left. \begin{aligned} \xi_0 &= 1 - t^*, & \text{para } 0 \leq t^* \leq 1 \\ \text{y } \xi_0 &= 0, & \text{para } t^* \geq 1 \end{aligned} \right\} \quad (94)$$

Por el uso de la ec. (93) obtenemos la siguiente relación en  $X$  y  $t^*$ :

$$t^* = 1 - (1 - X)^{1/Fg} \quad (95)$$

Para uso subsecuente, definimos

$$\varepsilon_{FG}(X) \equiv 1 - (1 - X)^{1/Fg} \quad (96)$$

donde la cantidad  $\varepsilon_{FG}(X)$  se refiere al valor de  $t^*$ . Se observa que la ec. (95) proporciona un medio conveniente para la determinación de  $Fg$ , es decir, el factor de forma del grano o de la partícula no estaba controlando la velocidad.

(ii) Cuando  $\Gamma$  se aproxima al infinito, la velocidad global es controlada únicamente por la difusión del reactante gaseoso dentro de la pastilla; éste caso corresponde para ser representado con exactitud por el modelo del núcleo en contracción, así la solución puede ser escrita como:

$$P_{Fp}(X) = \frac{2 Fg F_p t^*}{\Gamma^2} \quad (97)$$

donde

$$P_{Fp}(X) \equiv X^2, \quad \text{para } F_p = 1 \quad (98)$$

$$P_{F_p}(X) \equiv X + (1 - X) \ln(1 - X), \quad \text{para } F_p = 2 \quad (99)$$

$$P_{F_p}(X) \equiv 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X), \quad \text{para } F_p = 3 \quad (100)$$

La forma de la ec. (97) sugiere la siguiente definición generalizada - para el parámetro  $\hat{G}$  :

$$\hat{G} = \frac{G}{\sqrt{2F_g F_p}} = \frac{V_p}{A_p} \sqrt{\frac{(1-\epsilon)^k C_{A0}^{n-1} F_p}{2D_e}} \left( \frac{A_g}{F_g V_g} \right) \quad (101)$$

En términos de  $\hat{G}$ ,  $P_{F_p}(X)$  puede ahora ser escrita como

$$P_{F_p}(X) = t^* / \hat{G}^2. \quad (102)$$

La ec. (102) proporciona una medida conveniente para la cual otra extensión global pueda ser comparada contra las curvas del tiempo adimensional.

### III.2.2. SOLUCIONES ANALITICAS

Las eos. (95) y (102) corresponden a las soluciones asintóticas - para el control químico puro y para el control de la difusión puro, - respectivamente. Las soluciones analíticas pueden ser obtenidas para - ciertas geometrías especiales del caso general, en donde ambas cinéticas de difusión y química juegan un papel en la determinación de la ve locidad global.

Así para una pastilla esférica ( $F_p = 3$ ) conteniendo granos formados como placas planas ( $F_g = 1$ ), y para una reacción de primer orden, Ishida y Wen (60) obtienen una solución, la cual puede ser colocada en la siguiente forma.

$$X = \frac{1}{2\hat{G}^2} \left[ \sqrt{6\sigma} \coth(\sqrt{6\hat{G}}) - 1 \right] t^*, \quad 0 \leq t^* \leq 1 \quad (103)$$

y para  $t^* \gg 1$ ,

$$t^* = 1 + \hat{\sigma}^2 (1 - \eta_m)^2 (1 + 2\eta_m) + (1 - \eta_m) \times [\sqrt{6\hat{\sigma}} \eta_m \coth(\sqrt{6\hat{\sigma}} \eta_m) - 1] \quad (104)$$

$$y \quad X = 1 - \eta_m^3 + \frac{\eta_m}{2\hat{\sigma}^2} \left[ \sqrt{6\hat{\sigma}} \eta_m \coth(\sqrt{6\hat{\sigma}} \eta_m) - 1 \right] \quad (105)$$

donde  $\eta_m$  es la posición de la frontera entre la zona de reacción y la capa reaccionando completamente.

Una solución puede también ser generada para una plancha artificial de granos formando placas planas, es decir  $F_p = 1$ , y  $F_g = 1$ . Para una reacción de primer orden, esto es  $n = 1$ , tenemos lo siguiente:

para  $0 \leq t^* \leq 1$

$$\xi_0 = 1 - \frac{\cosh(\sqrt{2\hat{\sigma}} \eta_0)}{\cosh(\sqrt{2\hat{\sigma}})} t^* \quad (106)$$

y

$$X = \frac{\tanh(\sqrt{2\hat{\sigma}})}{\sqrt{2\hat{\sigma}}} t^* \quad (107)$$

para  $t^* \gg 1$ ,

$$t^* = 1 + \hat{\sigma}^2 (1 - \eta_m)^2 + \sqrt{2\hat{\sigma}} (1 - \eta_m) \times \tanh(\sqrt{2\hat{\sigma}} \eta_m) \quad (108)$$

$$\xi_0 = 1 - \frac{\cosh(\sqrt{2\hat{\sigma}} \eta_0)}{\cosh(\sqrt{2\hat{\sigma}} \eta_m)} \quad (109)$$

$$y \quad X = 1 - \eta_m + \frac{1}{\sqrt{2\hat{\sigma}}} \tanh(\sqrt{2\hat{\sigma}} \eta_m). \quad (110)$$

El tiempo requerido para llevar a cabo la reacción completa de la pastilla,  $t_{X=1}$ , está dado por la siguiente expresión para los casos anteriores (esto es, pastillas esféricas, granos tipo placas, y planchas, con granos tipo placas):

$$t_{X=1}^* = 1 + \hat{\sigma}^2. \quad (111)$$

La solución para una larga pastilla cilíndrica con granos tipo placas planas es esperada a ser intermedia entre aquella para una esfera y -- una plancha; por lo tanto, la ec. (111) puede también tener validez para éste caso.

### III.2.3. EL CASO GENERAL - SOLUCIONES NUMERICAS

En las secciones anteriores presentamos soluciones asintóticas para  $\hat{G} \rightarrow 0$  y  $\hat{G} \rightarrow \infty$  y soluciones analíticas para los casos particulares de granos tipo placas planas, por lo cual el área interfacial aprovechable dentro de un grano no es cambiada en el curso de la reacción.

En el caso general, el sistema de ecs. (83)-(84) con las condiciones a la frontera (90)-(92) puede ser resuelto numéricamente. Estas ecuaciones son idénticas en forma a aquellas resueltas previamente; realmente con menor adaptación, el mismo programa calculado fué usado en el orden para generar las soluciones. Los detalles de cálculo son utilizables en otra parte (65), las figs. 30 y 31 demuestran los resultados calculados para valores pequeños y grandes de  $\hat{G}$ , respectivamente. Las coordenadas para estos diagramas son escogidos como para permitir la presentación conveniente de las soluciones asintóticas apropiadas.

La fig. 30 demuestra un diagrama de  $g_{FG}(X)$  contra  $t^*$  con  $\hat{G}$  como un parámetro, para diversos valores de los dos factores de forma,  $F_p$  y  $F_g$ , además demuestra que la línea para  $\hat{G} = 0$ , es decir  $g_{FG}(X) = t^*$  la cual, de acuerdo a la ec. (96) es válida para todas las geometrías. Se observa de la fig. 30 que  $\hat{G} = 0$  asintótica será apropiada, estipulan-

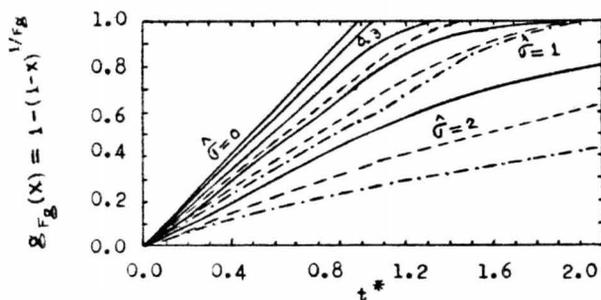


Fig. 30. La función de conversión vs. el tiempo reducido para valores pequeños de  $\hat{G}$ . ---  $F_g=1, F_p=1$ ; —  $F_g=1, F_p=3$ ; -·-  $F_g=3, F_p=3$ .

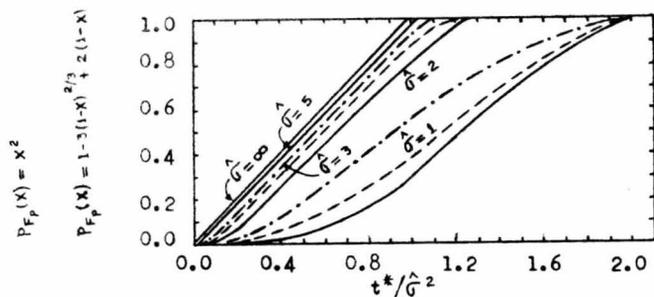


Fig. 31. La función de conversión vs. el tiempo reducido para valores grandes de  $\hat{G}$ . ---  $F_g=1, F_p=1$ ; —  $F_g=1, F_p=3$ ; -·-  $F_g=3, F_p=3$ .

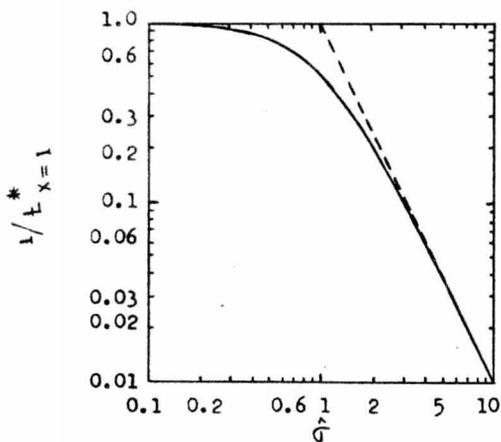


Fig. 32. La dependencia del tiempo para la conversión completa sobre  $\hat{G}$ . Para  $F_g=1, F_p=1$ ;  $F_g=1, F_p=3$ ;  $F_g=3, F_p=3$ .

de  $\hat{G} > 0.3$ ; ésta información es útil, evita la necesidad de cualquier cálculo detallado dentro de la región de valores de  $\hat{G}$ .

Otra característica de la fig. 30 es que la línea recta relacionada entre  $\varepsilon_{\text{P}}(\bar{X})$  y  $t^*$  persiste para  $t^* < 1$ . Para valores menores de  $\hat{G}$  (declarando  $\hat{G} < 0.7$ ), la relación de línea recta existe hasta que la conversión llega a ser el 90 por ciento o superior. Esto demuestra que la existencia de una relación de línea recta entre  $\varepsilon_{\text{P}}(\bar{X})$  y  $t$  no es necesariamente medio de que el sistema está bajo un control de reacción química; igual cuando hay un efecto sustancial de difusión en trapastilla, podemos obtener una relación lineal. Esto es consistente con los descubrimientos reportados por St. Clair (69).

Para pastillas artificiales de granos planos ( $F_{\text{g}} = 1$ ) la relación lineal está dada por la ec. (107) para pastillas de planchas semejantes y por la ec. (103) para pastillas esféricas. Ecuaciones aproximadas pueden ser obtenidas para valores menores de  $\hat{G}$ :

Para  $F_{\text{p}} = F_{\text{g}} = 1$ ,

$$X = \left( 1 - \frac{2}{3} \hat{G}^2 + \frac{8}{15} \hat{G}^4 - \dots \right) t^* \quad (112)$$

y para  $F_{\text{p}} = 3$  y  $F_{\text{g}} = 1$

$$X = \left( 1 - \frac{2}{5} \hat{G}^2 + \frac{8}{35} \hat{G}^4 - \dots \right) t^* \quad (113)$$

A medida que la difusión llega a ser importante ( $\hat{G}$  se hace grande), la pendiente de la línea recta llega a ser más pequeña de la que sería en la ausencia del efecto de difusión. Así, para la reducción del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por hidrógeno, St. Clair (69), obtuvo una energía de activación de 25 Kcal/g mol considerando el efecto difusional, comparada con un valor -



de 15 Kcal/g mol obtenido por McKewan (70) suponiendo que la reacción sea controlada solamente por la reacción química.

La fig. 31 demuestra un diagrama de  $p_{F_p}(X)$  contra  $t^*/\hat{G}^2$  con  $\hat{G}$  como un parámetro, para valores mayores de  $\hat{G}$ .

Como en la gráfica anterior, la elección de las coordenadas fué dictada por la forma de la solución asintótica, es decir la ec. (102).

Por inspección de la fig. 31 observamos que la  $\hat{G}$  asintótica  $\rightarrow \infty$  es aproximada cuando  $\hat{G} > 3.0$  para todas las geometrías consideradas.

Además, proporciona una definición del rango de validez del modelo del núcleo contrayéndose, en términos de los parámetros estructural y cinético de el sistema. Es de interés el observar que la relación de línea recta entre  $p_{F_p}(X)$  y  $t$  persiste igual que cuando el valor de  $\hat{G}$  no corresponde al infinito ( $\hat{G} > 2$ ). Esto demuestra que la existencia de una relación de línea recta entre  $p_{F_p}(X)$  y  $t$  no es necesariamente demostrar que el sistema es controlado por la difusión intrapastilla solamente, a menos que la línea recta pase a través del origen y se extienda hasta  $X = 1$ . Cuando  $2 < \hat{G} < \infty$ , será obtenida una línea recta la cual por extrapolación no pasa a través del origen. Los datos sobre la reducción del óxido de hierro obtenidos por Kawasaki -- (71) demuestran claramente éste efecto, indicando que la reacción química juega un papel significativo, en contraste a su conclusión de que el sistema fué controlado solamente por la difusión.

Para pastillas artificiales de granos planos ( $F_g = 1$ ) la ecuación aproximada para la relación lineal puede ser obtenida de las ecs. (108) y (110), o de las ecs. (104) y (105) para dar

$$\frac{t^*}{\hat{G}^2} = p_{F_p}(X) + \frac{1}{2\hat{G}^2} \quad (114)$$

La relación de línea recta de la forma de la ec. (114) proporciona un camino conveniente para la obtención de los parámetros de reacción del sistema. Así la extrapolación de la porción lineal de la curva para  $p_p(X) = 0$  proporcionará los parámetros cinéticos, considerando que el coeficiente de difusión efectiva pueda ser deducido de la pendiente.

Excepto para los regímenes asintóticos, en las figs. 30 y 31 las diferentes geometrías fueron representadas por curvas diferentes. Una representación más unificada es posible, si consideramos el tiempo requerido para realizar la reacción completa, o un determinado grado de reacción, como la variable dependiente. Tales diagramas son demostrados en las figs. 32-36. La fig. 32 demuestra un diagrama de  $1/t_{X=1}^*$  contra  $\hat{G}$ . También demuestra, que la línea punteada, es la correspondiente asintota para  $\hat{G} \rightarrow \infty$ , esto es, la relación dada por la ec. (102). Como es indicado por la línea sencilla continua, las curvas para  $F_p = 1$  y  $F_g = 1$ ,  $F_p = 3$  y  $F_g = 3$ , y  $F_g = 1$  y  $F_p = 3$  todas coinciden, así aparece que la cantidad  $1/t_{X=1}^*$  puede ser representada como una función única de  $\hat{G}$  independientemente de la geometría de la pastilla o del grano, con el mínimo para las geometrías consideradas en la formulación. La ecuación actual describiendo la línea continua en la fig. 32 puede ser como la ec. (111) previamente dada:

$$t_{X=1}^* = 1 + \hat{G}^2. \quad (111)$$

La ordenada puede ser considerada como la relación del tiempo tomado para completar la reacción para  $\hat{G} = 0$  con el tiempo tomado para completar la reacción para el valor actual de  $\hat{G}$ , la cantidad puede ser relacionada como el factor de efectividad para la reacción completa.

Este comportamiento demuestra una marcada analogía a la estableci

da en catálisis heterogénea, con relación al papel jugado por el módulo de Thiele.

Las figs. 33-36 demuestran diagramas similares a los de la fig. 32, pero con el tiempo requerido para realizar un complemento fraccionario de la reacción.

Por inspección de éstas gráficas, la cantidad  $t^*$  no puede ser mayor que la representada como una función única de  $\hat{G}$  aunque los resultados para las diferentes geometrías pueden ser conducidos con bastante aproximación por la selección apropiada de las coordenadas, en particular, para el rango,  $X > 0.5$ .

Las coordenadas usadas en ésta ocasión fueron

$$\frac{t_{X, \hat{G}=0}^*}{t_X^*},$$

es decir la relación:

tiempo requerido para realizar un dado grado de reacción con  $\hat{G} = 0$   
tiempo requerido para realizar un dado grado de reacción para el va-  
lor actual de  $\hat{G}$

y

$$\hat{G} \sqrt{\frac{P_{F_p}(X)}{S_{F_g}(X)}}.$$

Los resultados demostrados en las figs. 32-36 están sintetizados en la fig. 37, con  $X$  como un parámetro.

En éstas curvas tenemos un promedio exterior de la observación es parcida por los diversos factores geométricos, los cuales como advertimos llegan a ser significativos sólo a bajos niveles de la reacción fraccionaria.

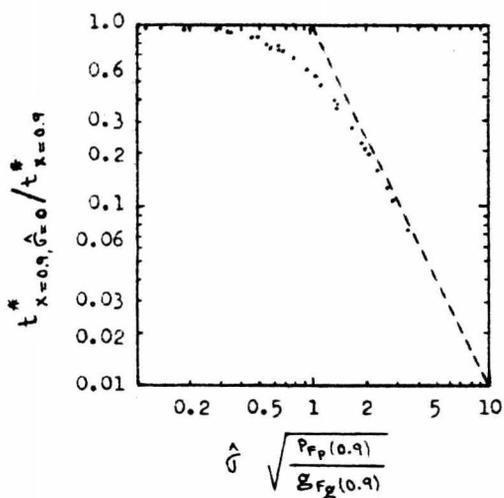


Fig. 33. La dependencia del tiempo para el 90% de conversión sobre  $\hat{G}$ .

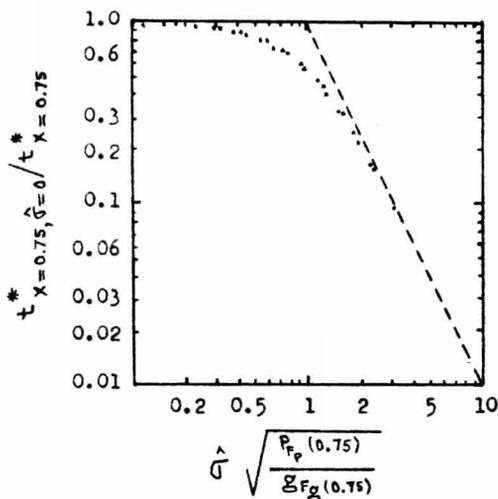


Fig. 34. La dependencia del tiempo para el 75% de conversión sobre  $\hat{G}$ .

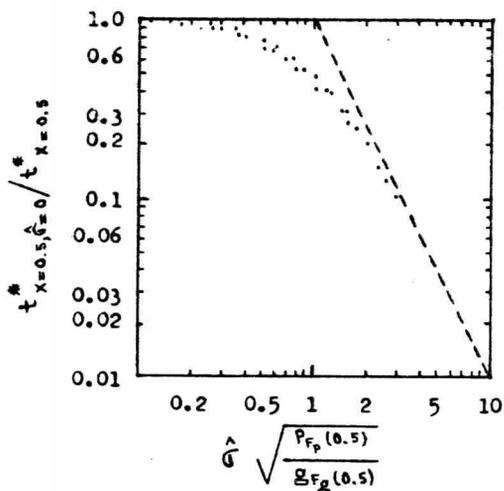


Fig. 35. La dependencia del tiempo para el 50% de conversión sobre  $\hat{G}$ .

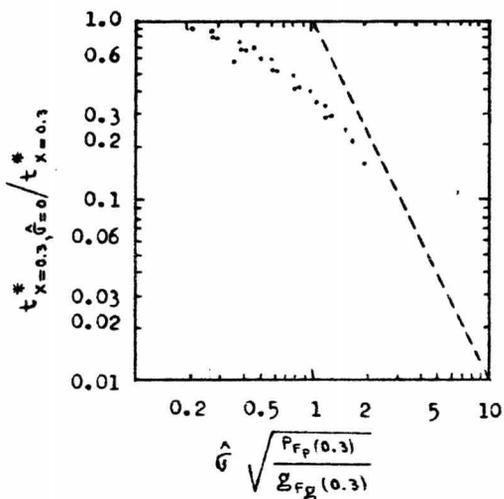


Fig. 36. La dependencia del tiempo para el 30% de conversión sobre  $\hat{G}$ .

La siguiente relación general puede ser usada para predecir la extensión de la reacción:

$$\frac{t^*}{t_{\hat{G}=0}^*} = \frac{t^*}{g_{Fg}(X)} = 1 + \hat{G}^2 \frac{p_{Fp}(X)}{g_{Fg}(X)} \quad (115)$$

ó  $t^* = g_{Fg}(X) + \hat{G}^2 p_{Fp}(X).$

Así podemos concluir de nuestros cálculos que el tiempo requerido para realizar una dada reacción fraccionaria puede ser predecido a través del uso de la ec. (115). La fig. 38 demuestra la comparación entre la solución exacta y la ec. (115) para  $F_g = 1$  y  $F_p = 3$ , y  $F_g = F_p = 3$ . Esta visto que la ec. (115) explica la representación satisfactoria de la solución exacta, especialmente para  $X > 0.5$ . La comparación es hecha por la región intermedia ( $\hat{G} = 1$  y  $2$ ), en donde la diferencia es mucho mayor. Para valores menores y mayores de  $\hat{G}$  el acuerdo es mejor que el demostrado en ésta figura. Además, la ec. (115) es asintóticamente correcta a medida que  $\hat{G} \rightarrow 0$  ó  $\hat{G} \rightarrow \infty$ .

#### III.2.4. EL EFECTO DE LA TRANSFERENCIA DE MASA EXTERIOR

En la sección anterior suponemos que la transferencia de masa exterior no está controlando la velocidad. En el laboratorio los estudios a escala experimental en tales condiciones son fácilmente realizados por el uso de velocidades gaseosas suficientemente altas; sin embargo, la transferencia de masa exterior puede estar total o parcialmente controlando la velocidad en sistemas prácticos involucrando lechos empacados o fluidizados de partículas sólidas.

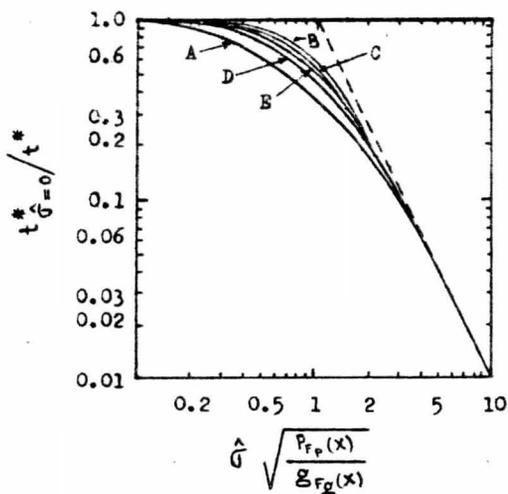


Fig. 37. Diagrama generalizado para el tiempo de reacción vs. la conversión. (A)  $X=1.0$ , (B)  $X=0.9$ , (C)  $X=0.75$ , (D)  $X=0.5$ , (E)  $X=0.3$ .

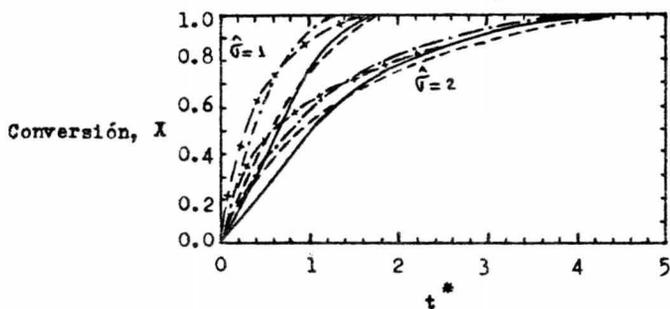


Fig. 38. Comparación de la ec. (115) con la solución exacta para  $\hat{G} = 1$  y 2.

	$P_g=1, P_p=3$	$P_g=3, P_p=3$
solución exacta	—	- - -
ecuación (115)	- - -	- + -

Quando el efecto de la transferencia de masa exterior no puede ser despreciado, las ecuaciones gobernando (83) y (84) y las condiciones a la frontera (90) y (92) todavía se aplican pero la condición a la frontera (91) puede ser reemplazada por la siguiente:

$$\frac{d\psi}{d\gamma_0} = N'_{sh} (1-\psi), \quad a \quad \gamma_0 = 1 \quad (116)$$

donde

$$N'_{sh} \equiv \frac{k_m}{D_e} \left( \frac{F_p V_p}{A_p} \right) = N_{sh} \cdot \frac{D_m}{D_e} \quad (117)$$

La fig. 39 demuestra el efecto del número de Sherwood modificado,  $N'_{sh}$  sobre el diagrama de la conversión vs. el tiempo para tres valores diferentes de  $\hat{G}$ .

La solución para una pastilla esférica artificial de granos planos puede ser obtenida analíticamente (60) considerando que el caso de una pastilla esférica conteniendo granos esféricos fué numéricamente resuelto.

Se observa en la fig. 39 que cuando  $\hat{G}$  es pequeña, la variación en el  $N'_{sh}$  jugará sólo un papel menor, lo cual es esperado, porque en éste caso el sistema es controlado químicamente.

Mientras el  $N'_{sh}$  pueda jugar un papel importante en la determinación de la velocidad global para mayores valores de  $\hat{G}$ , el efecto de la transferencia de masa exterior llega a ser insignificante cuando  $N'_{sh} > 30$ .

Generalizando los resultados obtenidos en las secciones anteriores para  $N'_{sh} \rightarrow \infty$  al permitir valores finitos del número de Sherwood.

La velocidad de reacción puede ser expresada en términos de la ve-

locidad global de conversión de  $X$  ó de la velocidad de difusión a través de la película gaseosa.

$$\frac{dN_A}{dt} = - \frac{(1-\epsilon) \rho_m V_p}{b} \frac{dX}{dt} \quad (118)$$

$$\frac{dN_A}{dt} = - A_p k_m (C_{A0} - C_{As}) \quad (119)$$

donde  $C_{As}$  es la concentración del reactante gaseoso en la superficie exterior de la pastilla. Al suponer un estado casi-permanente, el término  $dX/dt$  en la ec. (118) puede ser obtenido de la ec. (115), con  $C_{As}$  sustituyendo  $C_{A0}$  en la definición de  $t^*$ , para dar

$$\frac{dX}{dt} = \frac{b k C_{As}}{\rho_m} \left( \frac{A_g}{F_g V_g} \right) \frac{1}{\mathcal{E}'_{F_g}(X) + \hat{G}^2 P'_{F_g}(X)} \quad (120)$$

Sustituyendo la ec. (120) dentro de la ec. (118) e igualando con la ec. (119) obtenemos

$$\frac{C_{As}}{C_{A0}} = \frac{N'_{sh} \{ \mathcal{E}'_{F_g}(X) + \hat{G}^2 P'_{F_g}(X) \}}{2 \hat{G}^2 + N'_{sh} \{ \mathcal{E}'_{F_g}(X) + \hat{G}^2 P'_{F_g}(X) \}} \quad (121)$$

Finalmente, sobre combinando las ecs. (120) y (121) obtenemos una aproximación para  $t^*$ .

$$t^* = \mathcal{E}'_{F_g}(X) + \hat{G}^2 \left\{ P'_{F_g}(X) + \frac{2X}{N'_{sh}} \right\} \quad (122)$$

La fig. 40 demuestra la comparación entre la solución exacta y la ec. (122) para  $\hat{G} = 1.0$  y  $N'_{sh} = 3$ . Vemos que la ec. (122) proporciona una representación satisfactoria de la solución exacta. Para valores menores y mayores de  $\hat{G}$  el acuerdo es mayor que el demostrado en esta figura. Además, la ec. (122) converge hacia la solución exacta a medi-

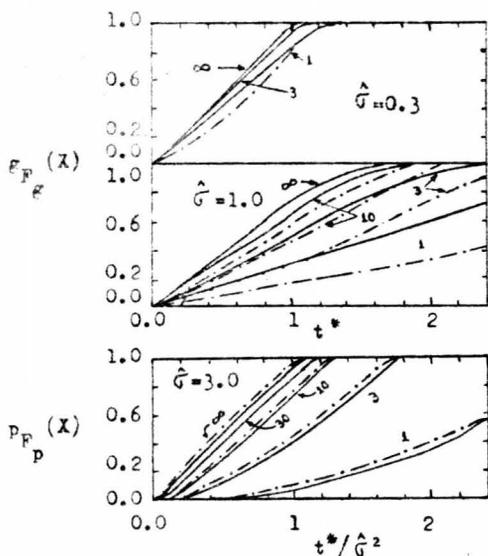


Fig. 39. El efecto de la transferencia de masa exterior sobre la relación entre la conversión y el tiempo.

parámetro con  $\hat{G} = 0.3$   $N'_{sh} = \frac{K_m}{D_e} \left( \frac{F_p V_p}{A_p} \right) = N_{sh} \frac{D_m}{D_e}$

parámetro con  $\hat{G} = 1.0$   $N'_{sh} = \frac{K_m}{D_e} \left( \frac{F_p V_p}{A_p} \right)$

parámetro con  $\hat{G} = 3.0$   $N'_{sh} = \frac{K_m}{D_e} \left( \frac{F_p V_p}{A_p} \right)$

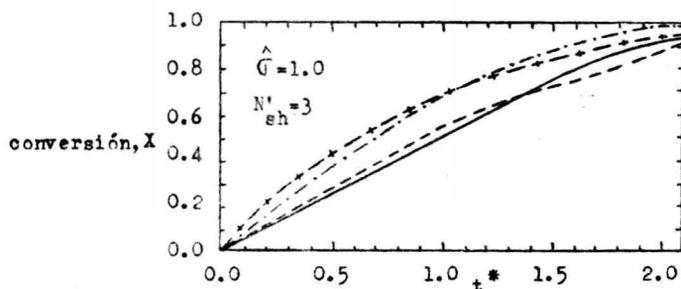


Fig. 40. Comparación de la ec. (122) con las soluciones exactas.  
 solución exacta — — —  
 ecuación (122) - - - + -

da que  $\hat{G} \rightarrow 0$  ó  $\hat{G} \rightarrow \infty$ . La relación asintótica para mayores  $\hat{G}$  puede ser obtenida analíticamente de la solución de Ishida y Wen (60). Para  $X = 1$  la ec. (122) de nuevo llega a ser idéntica a la solución exacta. Esto fué también comprobado para el caso de  $F_g = F_p = 1$  para el cual es posible una solución analítica (76).

Se desarrolló una representación adimensional para la reacción entre un sólido poroso y un reactante gaseoso. La formulación fué completamente general, en la que permitimos que la pastilla sea una plancha o una esfera (cilindro por interpolación) y los granos de la pastilla artificial pueden también suponerse en forma de una esfera o semejante a planchas.

Por la manipulación apropiada de las ecuaciones gobernando fué posible el obtener un conjunto general de soluciones sobre el diagrama de la extensión de la reacción contra un tiempo adimensional escogido convenientemente, con una cantidad sencilla  $\hat{G}$  como parámetro.

El tiempo adimensional requerido para lograr la reacción completa de la pastilla puede ser representado como una función única de un módulo de reacción generalizado,  $\hat{G}$  a través de una relación la cual fué válida para todas las geometrías consideradas. La aplicación potencial práctica de éstos resultados parecen ser tres.

- (i) La predicción de las características de reacción de sólidos porosos.
- (ii) Proporcionan un conocimiento dentro del comportamiento general de los sistemas de reacción sólido-gas.
- (iii) Proporcionan una estructura para la interpretación y planeación de los estudios experimentales que envuelven reacciones sólido-gas.

(i) La predicción del comportamiento de los sistemas sólido-gas. Si la información es aprovechable sobre las cantidades artificiales  $\hat{G}$ , el tiempo tomado para realizar la reacción completa, o una reacción fraccionaria dada, puede ser calculado con ayuda de la ec. (122), sin recurrir a cualquier cálculo digital.

Si la velocidad global de la reacción es deseada, ésta puede ser fácilmente calculada por la diferenciación de la ec. (122):

$$\frac{dx}{dt^*} = \frac{1}{g_{F_p}^1(x) + \hat{G}^2 \{ p_{F_p}^1(x) + 2/N_{sh}^1 \}} \quad (123)$$

Otra fracción útil de la representación adimensional, es que los valores de  $\hat{G}$ , el módulo de reacción sólido-gas generalizado, proporciona una guía cuantitativa si el sistema cae dentro de uno de los regímenes asintóticos.

Cuando  $\hat{G} < 0.3$  la pastilla reaccionará con una velocidad uniforme en todo, y cuando  $\hat{G} > 3.0$  la cinética química no está controlando la velocidad y el uso del núcleo contrayéndose en forma asintótica sería apropiado.

(ii) Características generales de los sistemas de reacción sólido-gas. Fue demostrado (64), que una atracción del modelo de grano fue su capacidad para indicar ciertas configuraciones geométricas óptimas, las cuales demuestran la rapidez de la velocidad de reacción global para una situación dada.

En el orden para encontrar los valores óptimos de los parámetros estructurales explicando la máxima velocidad de reacción promedio hasta la conversión completa, escribimos ésta cantidad,  $R_{prom}$ , como la siguiente con la ayuda de la ec. (115):

$$R_{\text{Prom}} = \frac{bkC_{A0}^n(1-\epsilon)}{1 + \hat{G}^2} \frac{Ag}{F_g V_g} \quad (124)$$

Para un valor dado de  $k$  y de los parámetros estructurales,  $\hat{G}$  es proporcionada especificando que  $D_e$  la difusividad efectiva es conocida. La difusividad efectiva es independiente del tamaño de grano, si la di fusión es dentro de la pastilla en el régimen molecular; sin embargo,  $D_e$  será una función del tamaño del grano, si la difusión es en el régimen de Knudsen o en el régimen de transición.

Consideramos una pastilla artificial de granos esféricos; entonces el coeficiente de difusión Knudsen puede ser estimado con ayuda de el modelo del gas con polvos propuesto por Mason (72):

$$D_{eK} = \frac{r_g \epsilon}{\tau_o(1-\epsilon) \left(1 + \frac{\pi}{8}\right) \left(\frac{8M_A}{\pi R_g T}\right)^{1/2}} \equiv \frac{r_g \epsilon}{\tau_o(1-\epsilon) K_o} \quad (125)$$

donde  $D_{eK}$  es el coeficiente de difusividad de Knudsen

$r_g$  es el radio del grano,

$\epsilon$  es la porosidad de la pastilla,

$\tau_o$  es la tortuosidad

$M_A$  es el peso molecular de las especies de A,

$R_g$  es la constante universal de los gases, y

$T$  es la temperatura absoluta.

La difusividad efectiva puede entonces ser obtenida con la ayuda de la fórmula de interpolación de Bosanquet:

$$\frac{1}{D_e} = \frac{1}{D_{eM}} + \frac{1}{D_{eK}} \quad (126)$$

donde  $D_{eM} = \epsilon D_M / \tau_0$  es la difusividad efectiva molecular.

Podemos ahora proseguir para obtener las condiciones para la máxima  $R_{prom}$  en términos del tamaño de grano; así por el empleo de las - ecs. (101), (125) y (126) tenemos

$$r_g|_{opt} = (1 - \epsilon) \sqrt{\frac{F_P k C_{A0}^{n-1} K_0 \tau_0}{2\epsilon}} \left( \frac{V_P}{A_P} \right) \quad (127)$$

donde  $r_g|_{opt}$  es el tamaño óptimo del grano para una dada porosidad - constante. Se observa de la ec. (127) que para una dada porosidad de - la pastilla el tamaño óptimo del grano es proporcional al tamaño de la pastilla, y es independiente de la difusividad molecular; éste comportamiento es consistente con el razonamiento físico, donde el tamaño -- del grano no tendrá un efecto sobre la realización del sistema, con una porosidad constante y bajo condiciones donde la velocidad global es tá controlada por la difusión molecular. Para consideraciones análogas podemos también obtener una expresión para la porosidad óptima, para - un valor fijo de  $r_g$ , el cual está dado como

$$\frac{\epsilon}{1 - \epsilon}|_{opt} = \frac{V_P / A_P}{r_g} \sqrt{\frac{F_P k C_{A0}^{n-1} \tau_0}{2}} \left( \frac{V_g}{D_M} + K_0 \right) \quad (128)$$

donde

$$K_0 = \left( 1 + \frac{\pi}{\delta} \right) \left( \frac{\gamma M_A}{\pi R_g T} \right)^{1/2} \quad (129)$$

(iii) El uso del modelo para la planeación de estudios experimentales y la interpretación de los datos experimentales. Como discutimos anteriormente, todos los modelos estructurales disponibles previamente han tenido el inconveniente inherente de requerir de un cálculo extensivo antes de que puedan ser usados para la interpretación de datos experi-

mentales. El modelo descrito anteriormente puede ser útil para la planeación de estudios experimentales y para la interpretación de datos experimentales, sin el recurso de la computación digital.

(a) Planeación de estudios experimentales

En el estudio de un sistema dado es conveniente el definir el rango de variables por el cual un determinado mecanismo controla la velocidad global.

Idealmente, uno desearía llevar a cabo una serie de medidas de velocidad bajo condiciones, donde el proceso es controlado químicamente, es decir, cuando  $\hat{G} \rightarrow 0$ . Dentro de éste régimen un diagrama de línea recta, conforme a la ec. (95) permitiría una obtención adecuada para un valor promedio de  $F_g$ .

Mientras esto es de desearse para corroborar tales resultados a través del uso de técnicas microscópicas electrónicas, éste moderno procedimiento puede llegar a ser completamente molesto, especialmente en el caso de granos formados irregularmente.

La constante de velocidad de reacción intríntrica,  $k$  puede también ser obtenida de tales datos, a través del uso de la ec. (95) y la definición de  $t^*$  dada en la ec. (89).

Una vez que la información es utilizable en  $F_g$ , los otros parámetros del grano, y en la constante de velocidad intríntrica, el modelo permitirá una predicción del comportamiento del sistema durante el espectro continuo de las condiciones de operación posibles —dentro de— las limitaciones contenidas en las suposiciones simplificantes hechas en la derivación.

El procedimiento esbozado antes será un poco más satisfactorio —

que los estudios experimentales trabajando exclusivamente con pastillas, en donde la variable principal será la temperatura de operación. Otro factor es que la constante de velocidad de reacción puede ser marcadamente dependiente de la temperatura (sinterización, etc.); así las energías de activación aparentes obtenidas de los estudios de reacción a temperaturas diferentes pueden ser bastante desviadas.

(b) Interpretación de los datos experimentales

El modelo puede ser usado para la interpretación de los datos experimentales obtenidos usando pastillas o partículas grandes. Típicamente, estos datos consistirían de información sobre la conversión vs. el tiempo, y datos posiblemente sobre los parámetros estructurales.

Bajo estas condiciones, en la ausencia de la medida por separado de la constante cinética y del coeficiente de difusión, la ec. (115) - permite una determinación de estos parámetros a partir de los datos - del tiempo tomado para la reacción completa. Así la ec. (115) puede - ser expuesta en la siguiente forma:

$$\frac{bP}{R_g \rho_m} \frac{t_{x=1}}{T} = \frac{1}{k_o e^{-E/R_g T}} \frac{F_g V_g}{A_g} + \frac{(1-\epsilon)F_p}{2D_e} \left( \frac{V_p}{A_p} \right)^2 \quad (130)$$

El uso de la ec. (130) permitirá una estimación de el valor del grupo  $[(1-\epsilon)F_p] / 2D_e$  de los experimentos llevados a cabo con pastillas - de tamaños diferentes; es observado, sin embargo, que tal procedimiento es inaceptable por medio de la estimación de  $D_e$  cuando la difusión no está controlando la velocidad, no obstante ésta situación sería fácilmente deducida de los pequeños valores obtenidos para el grupo anterior bajo tales condiciones.

En principio el uso de la ec. (130) nos lleva a obtener informaci

ón sobre los grupos  $V_{g'g}^F/A_{g'O}^k$  y  $E/R_g$  de los experimentos conducidos a diferentes temperaturas, aunque éste procedimiento puede no ser enteramente satisfactorio porque a temperaturas extremas otros efectos pueden venir dentro de la representación. Así a temperaturas muy bajas uno puede encontrar "períodos de inducción" (73) necesitándose la nucleación de una nueva fase, mientras que a temperaturas elevadas la sinterización puede ocurrir.

Observamos, sin embargo, que la forma de la ec. (130) separa convenientemente los términos difusional y cinético químico, tanto que la importancia relativa de éstas variables puede ser fácilmente evaluada, bajo las mismas condiciones donde la evaluación precisa de los grupos individuales no es posible.

Teniendo la expresión aproximada dada por la ec. (115), uno puede exponerla en la siguiente forma:

$$\frac{g_{Fg}(X)}{P_{Fp}(X)} = \frac{bkC_{A0}^n}{\rho_m} \frac{A_g}{F_g V_g} \frac{t}{P_{Fp}(X)} - \hat{U}^2 \quad (131)$$

Un diagrama lineal de  $g_{Fg}(X)/P_{Fp}(X)$  contra  $t/P_{Fp}(X)$  para un sencillo experimento daría los valores de  $k$  y  $\hat{U}$  (en consecuencia  $D_e$ ). Desgraciadamente, no obstante, esto no hace trabajo, debido a la naturaleza aproximada de la ec. (115), especialmente a una baja conversión, donde los términos sobre el lado izquierdo son la relación de dos números pequeños, y así es muy susceptible a los errores. Sin embargo, como demostramos en las secciones anteriores, cuando  $\hat{U}$  se aproxima a cero, o al infinito, el uso de las ecs. (112) ó (113) y (114) respectivamente, proporcionará una estimación razonable de estos parámetros.

La formulación fué desarrollada en una forma adimensional y todos

los sistemas considerados pueden ser representados en una curva, referidos al tiempo requerido para llevar a cabo la reacción completa de la pastilla para su "módulo general de reacción".

Las suposiciones simplificantes hechas en la derivación del modelo claramente limitaron su aplicabilidad y esto puede valer la pena para un comentario sobre la más crítica de éstas.

(i) La suposición de cinéticas de primer orden para la reacción química no puede ser apropiada para algunos sistemas prácticos, no obstante, juzgando desde una experiencia a priori sobre catálisis heterogénea (74,75) el efecto neto de las expresiones de orden superior de velocidad es difícil al variar drásticamente la naturaleza general de las relaciones establecidas en ésta investigación.

(ii) Quizás la suposición más crítica pueda ser el despreciar los cambios estructurales en el curso de la reacción: Tales cambios de estructura pueden incrementar cualquiera de las resistencias difusional (sinterización) o alternatively pueden dirigir a una estructura de poro más abierta.

(iii) La suposición isotérmicamente para el sistema puede también ser una sobresimplificación para muchos casos.

### III.3. COMPARACION DEL MODELO DE ZONA DE REACCION Y DEL MODELO DEL NUCLEO SIN REACCIONAR CONTRAYENDOSE EN REACCIONES SOLIDO-GAS

Se ha observado que cuando una partícula sólida porosa reacciona con un gas a bajas temperaturas, el reactante gaseoso puede difundirse fácilmente dentro de el interior de la partícula porosa y la zona de

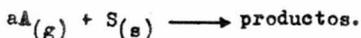
reacción puede extenderse por toda la partícula. Este tipo de reacción que toman lugar en zonas de ancho substancial en un sólido poroso fueron estudiadas por diversos investigadores (55,78,79,60,61,81,4,31,83). Sin embargo, la relación entre el modelo de zona de reacción y el modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose (80,8) no puede ser claramente identificado para la selección de un modelo en una experimentación actual.

Un modelo (60) de zona de reacción basado en una reacción volumétrica fué presentado. En el orden para demostrar analíticamente que el modelo del núcleo sin reaccionar es un caso limitante del modelo de zona de reacción, fué suponiendo que la velocidad de reacción por unidad de volumen de la partícula es proporcional a la concentración del reactante gaseoso pero es independiente de la concentración del reactante sólido. No obstante, ésta suposición no puede ser aplicada indistintamente para el análisis de reacciones sólido-gas.

### III.3.1. ANÁLISIS ISOTERMICO

Presentación fenomenológica de los modelos de reacción.

Consideramos una reacción sólido-gas representada por



Un balance de material para el reactante gaseoso A dará

$$\epsilon \left( \frac{\partial C_A}{\partial t} \right) = \nabla \cdot (D_{eA} \nabla C_A) + a \left( \frac{\partial C_S}{\partial t} \right). \quad (132)$$

Las condiciones a la frontera son

$$D_{eA} \nabla C_A = k_{mA} (C_{A0} - C_A) \quad \text{con la superficie sólida}$$

$$\nabla C_A = 0 \quad \text{con el centro de la partícula}$$

$$C_S = C_{S0} \quad \text{con } t = 0.$$

El segundo término del lado derecho de la ec. (132) representa la velocidad de reacción de A por unidad de volumen de la partícula y es una función de la concentración del reactante gaseoso,  $C_A$ , concentración del reactante sólido,  $C_S$ , y del área de superficie de reacción disponible. Los siguientes tres tipos de modelos son considerados en éste estudio.

#### Modelo 1: Reacción volumétrica de sólido altamente poroso

Cuando la partícula sólida está compuesta de granos pequeños de varios tamaños o una mezcla de reactante sólido fino depositado en un material inerte como se demuestra esquemáticamente en la fig. 41, la siguiente ecuación es aplicable.

$$- a (\partial C_S / \partial t) = a k_v C_S^{n^o} C_A \quad (133)$$

donde la reacción se supuso para ser de primer orden con respecto a la concentración del reactante gaseoso y de  $n$ -ésimo orden con respecto a la concentración del reactante sólido.

#### Casos Especiales

Modelo 1-1:  $n^o = 0$ , entonces  $a(\partial C_S / \partial t) = a k_v C_A$ . Cuando  $n^o$  es cero, la velocidad de reacción llega a ser independiente de la concentración del sólido. No obstante éste modelo puede parecer no realista, dando soluciones analíticas bajo diversas condiciones. Es aplicable como una aproximación del modelo para ser presentado después como el modelo 3.

Modelo 1-2:  $n^o = 1$ , entonces  $a(\partial C_S / \partial t) = a k_v C_S C_A$ . Cuando  $n^o$  es igual a/o mayor que la unidad, el tiempo requerido para la reacción

completa llega a ser infinito, en contraste para el caso anterior así como los casos para ser discutidos bajo el modelo 2 ó 3 en las siguientes secciones. Este modelo puede ser apropiado para los casos donde — existe una distribución de poros y/o de composición de granos pequeños en la partícula sólida.

Modelo 2: Conglomeración altamente densa de granos en el sólido

Como se demuestra esquemáticamente en la fig. 41, la partícula sólida está compuesta de granos más pequeños pero altamente densos cada uno de los cuales reacciona de acuerdo con el modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose.

De éste modo,

$$- a \left( \frac{\partial C_s}{\partial t} \right) =$$

(Velocidad de reacción por área de unidad de superficie) X (Área de superficie de reacción por unidad de volumen)

$$= \left[ a k'_s C'_{SO} C_{Ac} \right] = \left[ (1 - \epsilon_0) (4\pi r_c^2) / (4\pi R^3 / 3) \right] \quad (134)$$

donde  $C_{Ac}$  es la concentración del reactante gaseoso A con la superficie de reacción y es obtenida por la siguiente ecuación derivada del modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose.

$$C_{Ac} = C_A / \left[ 1 + (a k'_s C'_{SO} / D'_{eA}) r_c (1 - r_c / R) \right]$$

Casos Especiales

Modelo 2-1:  $R' a k'_s C'_{SO} \ll D'_{eA}$  (controlando la reacción química).

Cuando la velocidad de reacción con la superficie de los granos pequeños está controlada por la reacción química,  $C_{Ac}$  es igual a la concentración de A en el vacío de la partícula. Entonces, la ec. (134) se reduce a

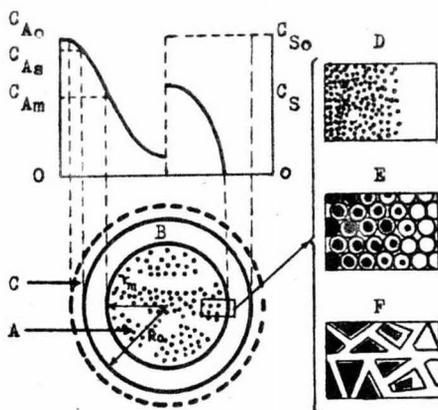


Fig. 41. Diagrama esquemático del perfil de concentración y de la estructura sólida dentro de la partícula.

- |                      |                                    |
|----------------------|------------------------------------|
| (A) zona de reacción | (D) modelo de reacción volumétrico |
| (B) capa de ceniza   | (E) modelo del grano               |
| (C) película gaseosa | (F) modelo del poro                |

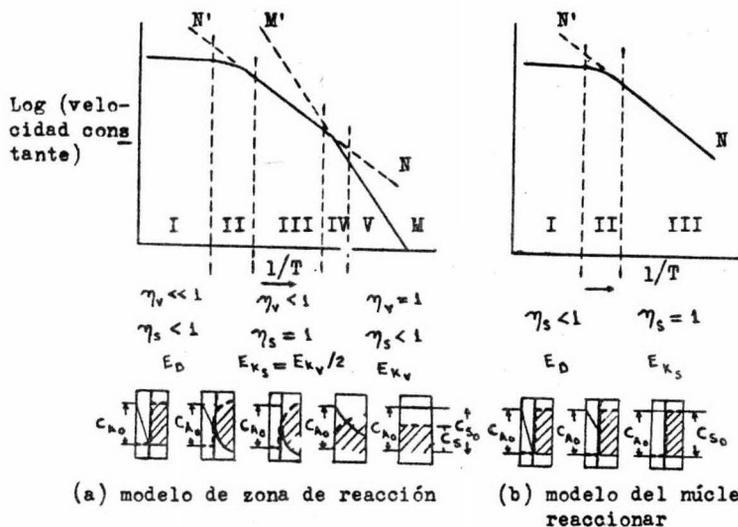


Fig. 42. Diagrama esquemático representando el comportamiento característico de los sistemas de reacción sólido-gas en regiones de diferentes temperaturas.

$$- a (\partial C_S / \partial t) = 3ak'_s C_{SO} r'_c{}^2 C_A / R'^3.$$

Modelo 2-2:  $R'ak'_s C_{SO} \gg D'_{eA}$  (controlando la difusión en la capa de ceniza). Cuando la velocidad de reacción de los granos pequeños está controlada por la difusión del reactante gaseoso a través de la capa de producto (capa de ceniza),

$$C_{Ac} = D'_{eA} C_A / ak'_s C_{SO} r'_c (1 - r'_c / R')$$

resultando

$$- a (\partial C_S / \partial t) = 3 (1 - \epsilon_0) D'_{eA} r'_c C_A / R'^2 (R' - r'_c).$$

### Modelo 3: Crecimiento de poros cilíndricos en el sólido

Este modelo propuesto por Petersen (61) no supone que los restos del producto sólido y de la reacción tomen lugar en la superficie uniforme, de poros cilíndricos, como lo ilustra la fig. 41.

El área de superficie de reacción por unidad de volumen  $S_p$  y la fracción de espacio vacío  $\epsilon$  son descritas como (61)

$$S_p = 2\pi r_p L_p (1 - r_p \sqrt{\pi L_p / 3})$$

$$\epsilon = \int_0^{r_p} S_p dr_p = \pi r_p^2 L_p (1 - (2r_p / 3) \sqrt{\pi L_p / 3}).$$

Entonces,

$$- a (\partial C_S / \partial t) = S_p \cdot ak'_s C_{SO} C_{Ac}. \quad (135)$$

Como se demuestra esquemáticamente en la fig. 42(a), la velocidad de reacción en los modelos de zona de reacción cambia con la temperatura. Tales fenómenos son verificados experimentalmente en la combustión del carbón por Rossberg y Wicke (81) y analizado teóricamente por Ishida y Wen (60) usando el modelo de reacción volumétrico (Modelo 1-1) -- discutido en la sección previa.

Como se demuestra en la fig. 42(a) los perfiles de concentración del gas A y del sólido S son planos en la región de menor temperatura, V, donde el paso controlando la temperatura es la reacción sobre el grano individual o con la superficie del poro. Por otro lado, en la región de temperaturas superiores, I, la concentración del reactante gaseoso con la frontera entre la zona de reacción y la capa de producto (o película de gas si no es formada la capa de producto) es prácticamente cero tanto que el paso controlando la velocidad es la difusión.

En la región, III, como la concentración,  $C_A$ , con el centro de la partícula es aproximadamente cero, la mayor parte de la reacción toma lugar dentro de una estrecha banda adyacente a la frontera próxima a la capa de producto. El perfil de la concentración del reactante gaseoso en la capa de producto de ésta región es plano y es el mismo como el de la región controlando la reacción química, III, del modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose demostrado en la fig. 42(b).

Para el modelo 1-1 la constante de velocidad de reacción volumétrica,  $k_v$ , puede ser demostrada al ser relacionada a una constante de velocidad de reacción de superficie ficticia,  $\bar{k}_s$ , como sigue (60).

$$\bar{k}_s = \sqrt{(k_v / C_{SO}) D_{eA} / a C_{SO}} \quad (136)$$

De la misma forma, el perfil de la concentración de la capa de producto de las regiones I y II, en el modelo de zona de reacción de la fig. 42(a) corresponde a las regiones I y II en el modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose de la fig. 42(b), respectivamente.

En la región controlando la reacción química, V, en la fig. 42(a) la concentración del reactante gaseoso,  $C_A$ , dentro de la partícula es

la misma que la de la corriente volumétrica gaseosa,  $C_{AO}$ . Así, la zona de reacción se extiende por toda la partícula. Como, en éste caso, la concentración del sólido,  $C_S$ , es independiente del radio,  $r_o$ , las ecuaciones de velocidad para cada modelo pueden ser integradas. Estos resultados para diversos casos representativos son demostrados en la fig. 43.

La ordenada de la fig. 43 representa la velocidad de reacción por unidad equivalente de superficie de reacción normalizada para el valor inicial de  $X = 0$ . El área de superficie de reacción equivalente para una partícula esférica,  $4\pi \bar{r}_c^2$ , está definida por la siguiente ecuación:

$$4\pi \bar{r}_c^2 = 4\pi R_o^2 (\bar{r}_c / R_o)^2 = 4\pi R_o^2 (1 - X)^{2/3}. \quad (137)$$

Como no existe frontera entre la zona de reacción y la capa de producto poroso en la región controlando la reacción química,  $\bar{r}_c$  no tiene significado físico. Sin embargo, por medio de diagramas la velocidad de reacción por unidad equivalente de superficie de reacción vs. la conversión del sólido  $X$ , como se demuestra en la fig. 43, los datos experimentales pueden ser comparados en base a diferentes modelos de zona de reacción y el modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose.

Para el modelo de reacción volumétrica, dos casos especiales con  $n^o = 0$  (modelo 1-1) y  $n^o = 1$  (modelo 1-2) son demostrados en la fig. 43. Para  $n^o = 0$ , la pendiente es siempre positiva, mientras que para  $n^o = 1$  ésta es siempre negativa.

Los dos casos del modelo del grano, modelo 2-1 y modelo 2 son también presentados. El modelo 2-1 presenta el caso en el cual la reac-

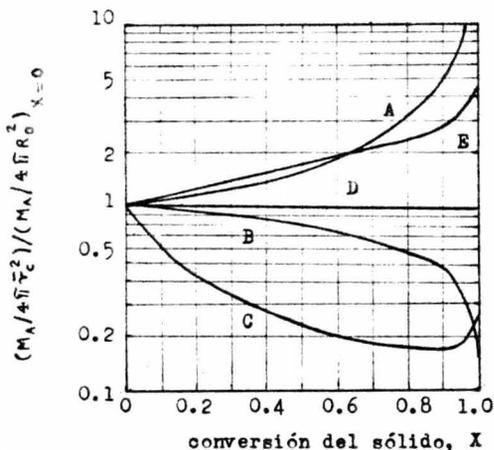


Fig. 43. Comparación de tres modelos en la región controlando la reacción química.

- A.- (Modelo 1-1) modelo de reacción volumétrico  $n^0=0$
- B.- (Modelo 1-2) modelo de reacción volumétrico  $n^0=1$
- C.- (Modelo 2) modelo del grano  $\phi'_s=20$
- D.- (Modelo 2-1) modelo del grano  $\phi'_s=0$
- E.- (Modelo 3) modelo del poro  $\epsilon_0=0.303$

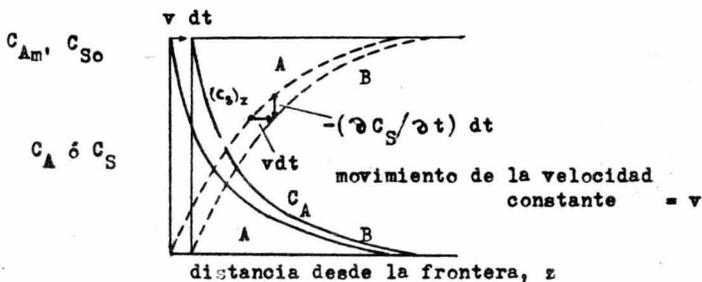


Fig. 44. Perfiles de la concentración del movimiento de la velocidad constante dentro de la zona de reacción.

- (A)  $t = t$
- (B)  $t = t + dt$

ón del grano individual sigue bajo el control de la reacción química. El modelo 2 representa el caso para con  $\phi'_s = 20$ , en el cual la reacción sigue bajo la región intermedia entre la reacción química controlando y la difusión controlando la capa de ceniza producida. La velocidad de reacción normalizada para el modelo del grano, Modelo 2-1 y Modelo 2, empieza con la unidad y termina con la unidad con 100 por ciento de conversión.

Para el modelo de poro, la velocidad por unidad equivalente de -- área de superficie incrementa conforme la conversión del sólido es aumentada. La velocidad de reacción máxima se presenta después del impulso inicial de la reacción en contraste al modelo de reacción volumétrica o al modelo del grano, los cuales demuestran la velocidad máxima en el principio.

Conforme la temperatura incrementa el efecto de la difusión del reactante gaseoso llega a ser considerable manifestando un profundo -- perfil de concentración como se demuestra esquemáticamente en la región IV de la fig. 42(a). El método de colocación (82) es una técnica matemática conveniente para el uso de cálculos numéricos de la trayectoria de la reacción en ésta región.

### III.3.1.1. LA CONSTANTE DE VELOCIDAD EQUIVALENTE $\bar{k}_s$ BASADA SOBRE LA SUPERFICIE DE REACCION

Las características de la región III en la fig. 42(a) pueden ser mejor ilustradas por consideración de la geometría de una placa semi-infinita, como se demuestran en la fig. 44. Después los perfiles del es-

tado permanente de  $C_A$  y  $C_S$  son establecidos, la frontera entre la zona de reacción y la capa de producto se mueve a una velocidad constante,  $v$ . En consecuencia, por tomar la posición de la frontera como el origen de la coordenada,  $z$ ,

$$(C_S)_z + (\partial C_S / \partial t) dt = (C_S)_{z-vdt}$$

De aquí

$$dC_S / dz = - (1/v) (\partial C_S / \partial t). \quad (138)$$

Substituyendo la ec. (138) dentro de la ec. (132) e integrando con respecto a  $z$ , obtenemos

$$D_{eA} (dC_A / dz) = av (C_S - C_{SO}) = 0. \quad (139)$$

Por comparación de ésta con el modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose, la constante de velocidad equivalente  $\bar{k}_s$ , basada sobre la superficie de reacción está definida como sigue:

$$\bar{k}_s C_{SO} C_{AO} = C_{SO} v.$$

De esto,

$$\bar{k}_s = v / C_{AO}. \quad (140)$$

Un método aproximado para resolver las ecs. (138) y (139) para cada uno de los modelos es demostrado en el apéndice. La constante de velocidad resultante,  $\bar{k}_s$ , es:

Modelo de reacción volumétrica (Modelo 1)

$$\bar{k}_s = \sqrt{((1 - n^0) k_v C_{SO}^{n^0-1}) D_{eA} / a C_{SO}} \quad (0 \leq r^0 < 1). \quad (141)$$

Modelo del grano (Modelo 2)

$$\bar{k}_s = \sqrt{(k'_s / (R' + \phi'_s R' / 6)) D_{eA} / a C_{SO}} \times \sqrt{2/3 (1 - (r'_c^* / R')^3)} \quad (142)$$

donde  $r'_c^* / R'$  es calculada por la ec. (A5) en el apéndice.

### Casos Especiales

Controlando la reacción química la velocidad de la reacción del grano (Modelo 2-1):

$$\bar{k}_s = 0.832 \sqrt{(k'_s / R') D_{eA} / aC_{SO}} \quad (143)$$

Controlando la difusión de la capa de producto la velocidad de la reacción del grano (Modelo 2-2):

$$\bar{k}_s = 2.01 \sqrt{(D'_{eA} / aC'_{SO} R'^2) D_{eA} / aC_{SO}} \quad (144)$$

### Modelo del poro (Modelo 3)

$$\bar{k}_s = \sqrt{(k'_s / r_{p0}) D_{eA} / aC_{SO}} \times \sqrt{2(1 - \epsilon_0) / 3(\epsilon^* - \epsilon_0) (\sqrt{3/\eta} L_p / r_{p0} - 1)}$$

donde  $\epsilon^*$  es obtenida de la ec. (A7). (145)

Por ejemplo, para  $\epsilon_0 = 0.303$ ,

$$\bar{k}_s = 0.678 \sqrt{(k'_s / r_{p0}) D_{eA} / aC_{SO}} \quad (146)$$

De las ecs. (141)-(146), la constante de velocidad equivalente,  $\bar{k}_s$ , es demostrada para tener la forma

$$\bar{k}_s = \sqrt{K D_{eA} / aC_{SO}}$$

donde  $K$  es determinada por la propiedad estructural y las cinéticas de reacción del sólido.

Para comprobar la validez de la anterior solución aproximada, las constantes de proporcionalidad en las ecs. (143), (144) y (146) con -- también evaluadas numéricamente. Los resultados están demostrados en -- la tabla 4. Los perfiles de concentración de los reactantes gaseoso y sólido para cada uno de los casos discutidos son demostrados en la fig. 45. De la tabla 4, la desviación de la solución aproximada de la solu-

Tabla 4. Comparación de los resultados obtenidos del cálculo numérico y de la solución aproximada.

Modelo	$\int_0^{\infty} (1 - C_S/C_{SO}) dz$	Constantes de proporcionalidad en las ecs. (12), (13) y (15)		error aproximado
		aproximada	Númerica	
Modelo del grano $\phi'_s = 0$ (Modelo 2-1)	1.0	0.832 (ec. 12)	0.816	+ 2.0 %
$\phi'_s =$ (Modelo 2-2)	1.0	2.01 (ec. 13)	1.94	+ 3.6 %
Modelo del poro $\epsilon_0 = 0.303$ , Modelo 3	1.0	0.678 (ec. 15)	0.690	- 1.7 %

Tabla 5. Difusividad efectiva representativa  $D_{eA}^*$  para el modelo del poro.

Modelo	$D_{eA}$	$\int_0^{\infty} (1 - C_S/C_{SO}) dz$	$D_{eA}^*$	$C_S/C_{SO}$ para la correspondiente $D_{eA}^*$
	$D_{eA}^*$	1.000	$D_{eA}^*$	—
Modelo del poro $D_A \times \epsilon$		0.667	0.797 $D_A$	0.332
( $\epsilon_0 = 0.303$ ) $D_A - \epsilon^2$		0.427	0.591 $D_A$	0.292

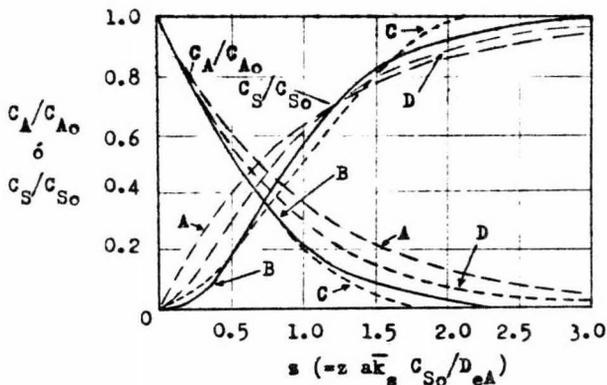


Fig. 45. Perfiles de concentración en la zona de reacción de una placa semi-infinita.

(A) modelo de reacción volumétrico ( $n^0=0$ , modelo 1-1)

(B) modelo del grano ( $\phi'_s=0$ , modelo 2-1)

(C) modelo del grano ( $\phi'_s=\infty$ , modelo 2-2)

(D) modelo del poro ( $\epsilon_s=0.303$ , modelo 3)

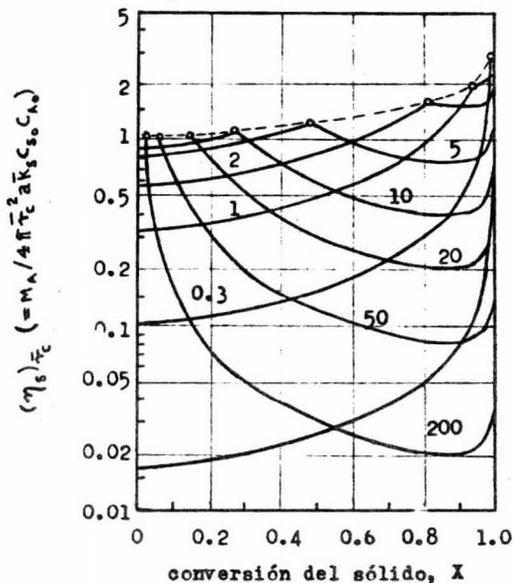


Fig. 46.  $(\eta_s)_{r_0}$  para el modelo de reacción volumétrico (modelo 1-1).

parámetro:  $\bar{\phi}_s = R_0 a \bar{k}_s C_{S0} / D_{eA}$ ;  $D_{eA} = D_{eA}^*$  (=constante),  $k_{mA} = \infty$

—○—○—○ lugar geométrico del comienzo de la segunda etapa de reacción

ción numérica es demostrada para ser menor que el 4 por ciento.

Calvelo y Cunningham (78) presentaron otro método de aproximación, en el cual el perfil de concentración del reactante sólido fué aproximado por el del modelo de reacción volumétrico (Modelo 1-1).

Hasta ahora, la difusividad efectiva,  $D_{eA}$ , en la zona de reacción es supuesta para ser constante. Sin embargo, por el modelo del poro, - por ejemplo, la difusividad efectiva cambia con el cambio del tamaño - de poro. Al examinar esto, dos tipos de difusividad efectiva que dependen del espaciamiento (9) son considerados:  $D_{eA} = D_A \times \epsilon$  y  $D_{eA} = D_A \times \epsilon^2$ . Las soluciones numéricas para  $\epsilon_0 = 0.303$  demuestran:

$$\bar{x}_s = 0.690 \sqrt{(k'_s / r_{pO}) (0.797 D_A) / a C_{SO}} \quad \text{para } D_{eA} = D_A \times \epsilon$$

$$\bar{x}_s = 0.690 \sqrt{(k'_s / r_{pO}) (0.591 D_A) / a C_{SO}} \quad \text{para } D_{eA} = D_A \times \epsilon^2.$$

La constante 0.690 es obtenida de la solución numérica para la difusividad efectiva constante, como se demuestra en la tabla 4. Cuando  $D_{eA}$  es proporcional a  $\epsilon$ , la difusividad efectiva representativa,  $D_{eA}^*$ , llega a ser  $0.797 D_A$ . Por otra parte, cuando  $D_{eA}$  es proporcional a  $\epsilon^2$ , ésta llega a ser  $0.591 D_A$ . La conversión sólida global para cada caso y la concentración del sólido la cual proporciona las difusividades efectivas representativas son demostradas en la tabla 5.

### III.3.1.2. RELACION ENTRE LA CONVERSION Y LA VELOCIDAD DE REACCION

El factor de efectividad,  $\eta_v$ , para la reacción volumétrica sólido-gas fué definido (60) basado sobre la línea MM' en la fig. 42(a). - Como las regiones I, II y III en la fig. 42(a) están relacionadas para

aquellas del modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose en la fig. 42(b), la línea NN' en la fig. 42(a) puede también ser seleccionada como la base de la representación del factor de efectividad (80).

En la región III de la fig. 42(a), la curva de la velocidad de reacción aparece sobre la línea NN' y el factor de efectividad,  $\eta_s (=M_A / 4\bar{\eta} r_m^2 a\bar{k}_s C_{SO} C_{AO})$ , definido sobre la base de NN' es la unidad. En la región controlando la difusión, I, y en la región controlando la reacción química, V, no obstante, la curva de la velocidad de reacción aparece debajo de la línea NN' y  $\eta_s$  llega a ser menor que la unidad.

En la fig. 46,  $(\eta_s)_{\bar{r}_c} (=M_A / 4\bar{\eta} \bar{r}_c^2 a\bar{k}_s C_{SO} C_{AO})$  para el modelo de reacción volumétrica (Modelo 1-1) está demostrada para diferentes valores de  $\bar{\phi}_s (=R_o a\bar{k}_s C_{SO} / D_{eA})$ . En éste caso, las trayectorias de esas reacciones pueden ser calculadas analíticamente. Está visto que los valores de  $(\eta_s)_{\bar{r}_c}$  incrementan al principio con el aumento de  $\bar{\phi}_s$ , aproximándose a la unidad, y entonces decrece de nuevo. El círculo abierto para cada  $\bar{\phi}_s$  representa el punto del principio de la segunda etapa de reacción (55,60). Al principio en éste punto, la capa de ceniza producida empieza a formarse, aumentando su espesor conforme la reacción progresa. Cuando el valor de  $\bar{\phi}_s$  es menor que la unidad, la forma de la curva del factor de efectividad se aproxima estrechamente a la región controlando la reacción química, como demostramos en la fig. 43. Dado que  $a\bar{k}_s C_{SO} C_{AO}$  es constante durante la reacción, el dato experimental para una partícula esférica puede ser comparado como el demostrado en la fig. 46 por el diagrama de  $M_A / 4\bar{\eta} \bar{r}_c^2$  vs.  $\bar{x}$  sobre papel semi-logarítmico.

Los perfiles de concentración del reactante gaseoso, A, y del

reactante sólido,  $S$ , son demostrados en la fig. 47. Para  $\bar{\phi}_s = 1$ , - ambos perfiles con el principio de la reacción,  $X = 0$ , y con el em- pieto de la segunda etapa,  $X = 0.939$ , son ligeramente curvos indicando un apreciable efecto de difusión. Para  $\bar{\phi}_s = 10$ , tres perfiles con  $X = 0$ , 0.270 y 0.874 son demostrados. Ellos corresponden al principio de - la reacción, el comienzo de la segunda etapa, y a la conversión con  $r_m / R_o = 0.6$ , respectivamente. Los perfiles tienen una empinada pendi- ente resultando en una segunda etapa más grande que la primera etapa.

Para el modelo del grano (Modelo 2-1),  $(\eta_s)_{r_c}$  es resuelta nu- méricamente por el método de colocación para  $\bar{\phi}_s \leq 3$  y por el método de diferencias finitas para  $\bar{\phi}_s > 3$ . El resultado está demostrado en la fig. 48. Para los valores de  $\bar{\phi}_s$  menores que la unidad, la curva llega a ser una línea horizontal como demostramos en la fig. 43. Con  $\bar{\phi}_s$  inc. ementando, la segunda etapa llega a ser más apreciable y - las trayectorias de la reacción llegan a ser similares a esas de la - fig. 46.

Los perfiles de concentración para éste modelo son demostrados en la fig. 49. Para  $\bar{\phi}_s = 1$ , ellos se desvían considerablemente de aque- llos del modelo del núcleo sin reaccionar contrayendose. Para  $\bar{\phi}_s = 10$ , sin embargo, ellos se aproximan a los perfiles del modelo del núcleo - sin reaccionar contrayendose. Se observará que los perfiles de concen- tración del reactante gaseoso en la capa de producto durante la segun- da etapa de operación representada por el modelo del grano son aproxi- madamente idénticos a aquellos para el modelo de reacción volumétrico demostrado en la fig. 47. De éste modo, sus factores de efectividad - son aproximadamente iguales.

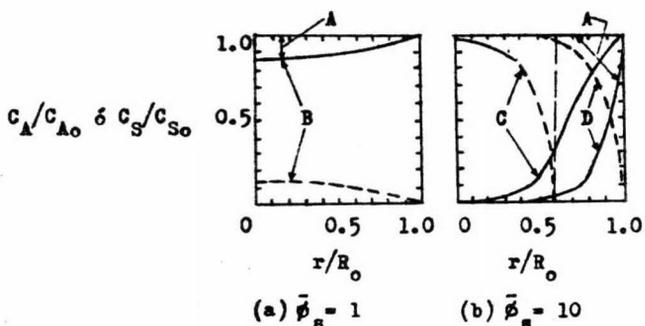


Fig. 47. Perfiles de la concentración en una partícula esférica para el modelo de reacción volumétrico (modelo 1-1).

———  $C_A/C_{A0}$  (A)  $X = 0$   
 - - -  $C_S/C_{S0}$  (B)  $X = 0.939$   
 (C)  $X = 0.874$   
 (D)  $X = 0.270$

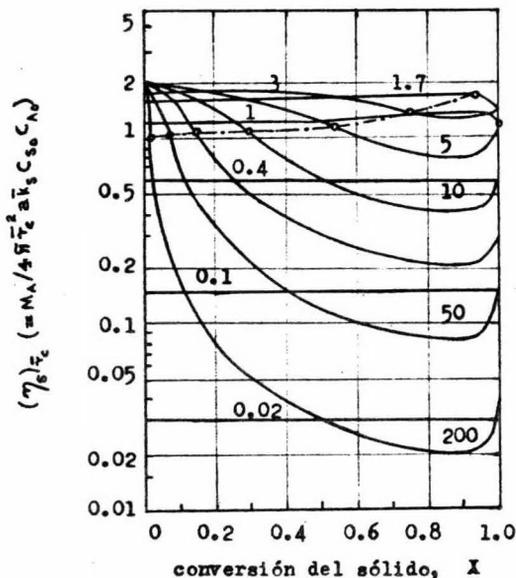


Fig. 48.  $(\eta_s)_{r_0}$  para el modelo del grano (modelo 2-1).

parámetro:  $\bar{\phi}_s = R_0 \bar{k}_s C_{S0} / D_{eA}$ ;  $D_{eA} = D_{eA}^*$  (= constante),  $k_{mA} = \infty$

o . . . o lugar geométrico del comienzo de la segunda etapa de reacción

Se supone en las figs. 48 y 49 que la reacción de cada pequeño — grano del reactante sólido depositado en una partícula de producto está bajo el control de la reacción química, puesto que la velocidad de reacción global está controlada por la difusión en la capa de producto cuando  $\bar{\phi}_s$  es grande. La posibilidad de que ésta situación ocurra está ilustrada como sigue: El rango por el cual la reacción química es el paso controlando la velocidad cuando las formas de la capa de producto pueden ser descritas por

$$\bar{\phi}'_s = R' a k'_s C'_{SO} / D'_{eA} < 1.$$

De aquí,

$$\begin{aligned} \bar{\phi}_s &= R_o a k'_s C_{SO} / D_{eA} \approx 0.8 \sqrt{(k'_s / R') D_{eA} / a C_{SO}} \\ &\times R_o a C_{SO} / D_{eA} < 0.8 (R_o / R') \sqrt{(1 - \epsilon_o) (D'_{eA} / D_{eA})}. \end{aligned}$$

Por ejemplo, para  $\epsilon_o \approx 0.4$  y  $D'_{eA} \approx 0.5 D_{eA}$ , la ecuación anterior produce

$$\bar{\phi}_s < 0.4 (R_o / R').$$

Por consiguiente, a medida que la relación  $R_o / R'$  incrementa,  $\bar{\phi}_s$  puede llegar a ser mayor y así la reacción global puede proseguir bajo la región controlando la difusión en la capa de producto igual si la velocidad de reacción de granos pequeños del reactante sólido está controlada por la reacción química.

En las figs. 46 y 48,  $(\eta_s)_{\bar{r}_c}$  basada sobre  $\bar{r}_c$  es usada por conveniencia. El factor de efectividad original basado sobre la frontera,  $\bar{r}_c$  entre la zona de reacción y la capa de producto  $r_m$  es comparado con el modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose en la fig. 50.

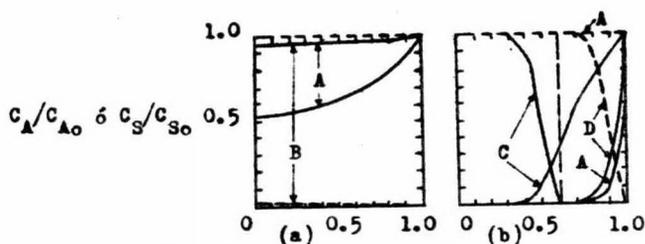


Fig. 49. Perfiles de la concentración en una partícula esférica para el modelo del grano (modelo 2-1)

—	$C_A/C_{A0}$	(A) $X = 0$
---	$C_S/C_{S0}$	(B) $X = 0.996$
...		(C) $X = 0.879$
- · -		(D) $X = 0.277$

(a).-  $r/R_0$  para  $\bar{\phi}_s = 1$

(b).-  $r/R_0$  para  $\bar{\phi}_s = 10$

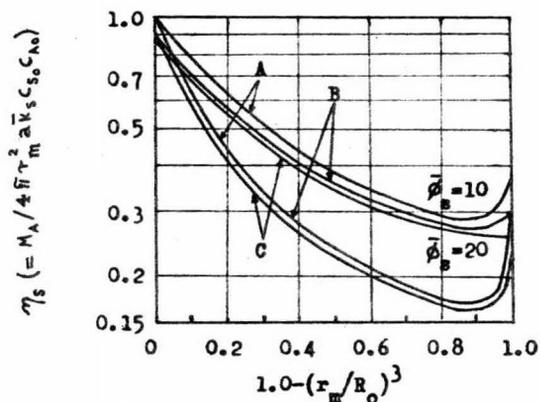


Fig. 50. Comparación entre el modelo de zona de reacción y el modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose a  $\bar{\phi}_s = 10$  y 20.

- A.- Modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose  
 B.- Modelo de reacción volumétrica ( $n=0$ , modelo 1-1).  
 C.- Modelo del grano ( $\phi'_s=0$ , modelo 2-1)

Para  $\phi_s = 10$ , los factores de efectividad para el modelo de reacción volumétrico y el modelo del grano son aproximadamente iguales - pero algo inferiores que los del modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose. Cuando  $\bar{\phi}_s$  llega a ser tan grande como 20 los factores de efectividad de los modelos de zona de reacción se aproximan a los del modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose y por lo tanto los modelos de zona de reacción pueden ser aproximados para el modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose.

Quando la reacción de una partícula sólida porosa prosigue a baja temperatura, el efecto de difusión es menor y la velocidad de reacción global de una partícula es la sumatoria de la velocidad de reacción de los granos individuales (o poros) del reactante sólido. A temperaturas elevadas la difusión afecta la velocidad de reacción. Por introducir el concepto de la constante de velocidad equivalente,  $\bar{k}_g$ , basada sobre la superficie de reacción, los modelos de zona de reacción pueden ser aproximados por el modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose.

### III.3.2. ANALISIS NO-ISOTERMICO

El calor generado en una reacción sólido-gas frecuentemente afecta la velocidad de reacción global significativamente. La interrelación entre las velocidades de reacción química, de difusión y de transferencia de calor para el modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose fué investigada (84-88,80,90). Especialmente, en una reacción exotérmica, el calor de reacción muchas veces causa inestabilidad térmica y/o transitoria (84-87,80,90).

El balance de materia y el balance de calor para un volumen infinitesimal en una partícula sólida experimentando una reacción química puede ser escrito como

$$\epsilon \left( \frac{\partial C_A}{\partial t} \right) = \nabla \cdot (CD_{eA} \nabla x_A) - a \left( \frac{\partial C_S}{\partial t} \right) \quad (147)$$

$$\rho c_s \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right) = \nabla \cdot (k_e \nabla T) + a(-\Delta H_A) \left( \frac{\partial C_S}{\partial t} \right). \quad (148)$$

Las condiciones a la frontera son:

$$\left. \begin{aligned} CD_{eA} \nabla x_A &= Ck_{mA}(x_{AO} - x_A) \\ k_e \nabla T &= h_p(T_o - T) \end{aligned} \right\} \text{ con la superficie sólida}$$

$$\nabla x_A = 0, \quad \nabla T = 0 \quad \text{con la superficie de la partícula}$$

$$C_S = C_{So}, \quad T = T_i \quad \text{con } t = 0.$$

Aunque  $CD_{eA}$ ,  $\rho c_s$ ,  $k_e$  y  $(-\Delta H_A)$  son funciones de la temperatura — y/o la concentración del reactante sólido,  $C_S$ , son consideradas a ser constantes para simplificar en el siguiente análisis. Además, el lado izquierdo de la ec. (147) es supuesto para ser cero (aproximación del estado pseudo-permanente (89,31)). Estas ecuaciones son resueltas por métodos de diferencias finitas. Cuando los efectos de la difusión y de la temperatura no son grandes, el método de colocación puede ser aplicado el cual reduce grandemente la complejidad del cálculo.

### III.3.2.1. CONSTANTE DE VELOCIDAD EQUIVALENTE, $\bar{k}_s$

El efecto del calor de reacción sobre los perfiles del estado per

manente de las concentraciones de los reactantes gaseoso y sólido, y la temperatura en una placa semi-infinita están demostrados en la fig. 51 para el modelo del grano (Modelo 2-1). En ésta figura, 0.05 fué seleccionado como el valor de la temperatura adimensional,  $\mathcal{R} T_m / E_{k_s}$ , y  $\beta_m \left[ = (C_{Am}(T_m) (-\Delta H_A) D_{eA}(T_m) / k_e) (\mathcal{R} / E_{k_s}) \right]$  es un parámetro variable. Los perfiles para  $\beta_m = 0$  correspondiendo a un caso isotérmico fueron demostrados en la fig. 45 en el análisis isotérmico.

La relación de  $\bar{k}_s$  para la reacción no-isotérmica a  $\bar{k}_s$  para la reacción isotérmica está demostrada en la fig. 52 como funciones de  $\beta_m$  y  $\mathcal{R} T_m / E_{k_s}$ . Cuando el efecto de la difusión es grande resultando una progresión del tipo del núcleo de la reacción, el modelo de zona de reacción puede también ser aproximado para el modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose bajo la condición no-isotérmica similar al caso isotérmico discutido anteriormente. Sin embargo, como el perfil de temperatura no alcanza normalmente el estado permanente (89, 31),  $\bar{k}_s$  para el caso no-isotérmico tiende a estar más en el error — que aquella para el caso isotérmico.

### III.3.2.2. INESTABILIDAD TERMICA

La fig. 53 demuestra un ejemplo numérico de la inestabilidad térmica. Si el calor de reacción es cero, la trayectoria de la reacción — sigue a lo largo de  $(\eta_s)_c = 0.099$ . No obstante, debido al calor de reacción, la trayectoria controlando la difusión llega a ser estable. Esto puede ser conseguido por el precalentamiento de la partícula arriba de la temperatura metastable. Si la temperatura inicial de la partí

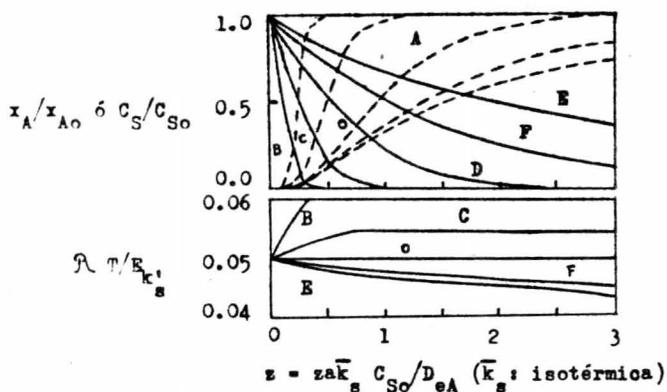


Fig. 51. Perfiles de concentraciones y temperatura en una placa semi-infinita indicando el efecto del calor de reacción.

A.-  $(C_S/C_{S0})$ ; B.- (0.01); C.- (0.005); D.-  $(x_A/x_{A0})$ ; E.- (-0.01);

F.- (-0.005)

parámetro:  $\beta_m$

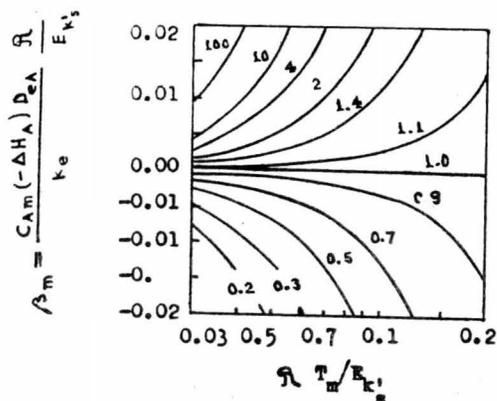


Fig. 52. Estimación de la constante de velocidad de reacción no-isotérmica desde constantes de velocidad de reacción isotérmicas.

$(\bar{k}_s)$  no-isotérmica

$(\bar{k}_s)$  isotérmica

cula,  $T_i$ , está arriba de ésta temperatura, la reacción seguirá en la superficie del núcleo reaccionando. Si  $T_i$  está abajo de ésta temperatura, la reacción proseguirá homogéneamente por toda la partícula.

### III.3.2.3. INESTABILIDAD TRANSITORIA

Hay dos tipos de inestabilidad transitoria en el modelo de zona - de reacción como en el modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose. Ellas son la ignición y la extinción.

Un ejemplo numérico del primer caso es demostrado en la fig. 54. Al principio de la reacción (etapa i), el reactante gaseoso se difunde fácilmente dentro de el interior. En ésta etapa, la velocidad de reacción química principalmente determina la velocidad de reacción global de modo que la reacción tome lugar en toda la partícula. A medida que el tiempo progresa, la temperatura local incrementa por alrededor de  $r_o/R_o = 0.8$  promoviendo la reacción alrededor de ésta vecindad y por consiguiente resultando una menor concentración del reactante sólido - con  $r_o/R_o = 0.85$  (etapa ii). Conforme  $C_g$  a  $r_o/R_o = 0.8$  llega a ser cero (etapa iii), la reacción avanzará principalmente en la superficie del núcleo, es decir, la difusión llega a ser el paso controlando la velocidad.

Sin embargo, cerca de la superficie exterior de la partícula el reactante sólido permanece inmóvil, igual después del centro de la partícula completamente consumido el reactante. En la capa exterior de la reacción bajo el régimen controlando la reacción química es estable y no puede cambiar para el régimen controlando la difusión bajo éstas --

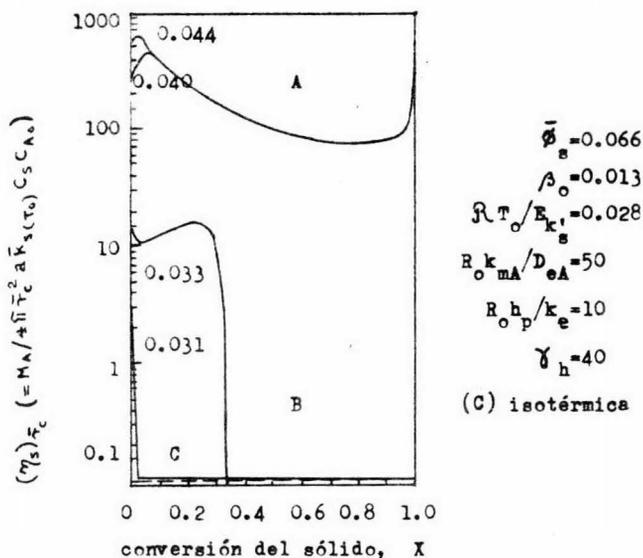


Fig. 53. Un ejemplo numérico de la inestabilidad térmica basada sobre el modelo del grano.

(A) región controlada por la difusión  
(B) región controlada por la reacción química

parámetro:  $R T_i / E_{k'_s}$

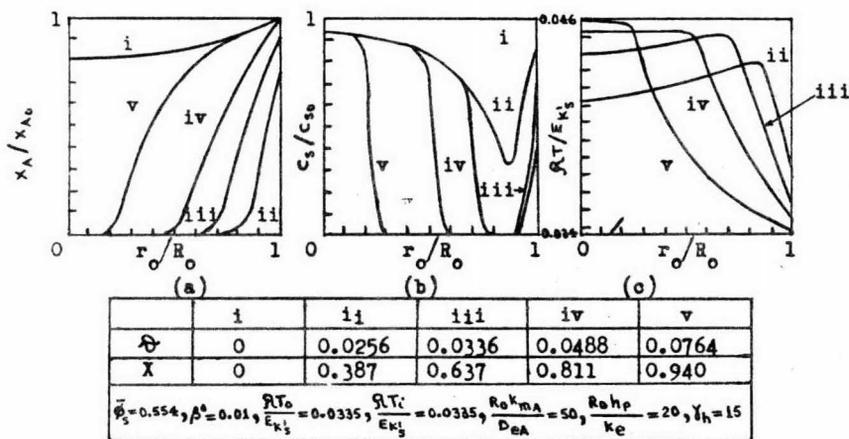


Fig. 54. Un ejemplo de los perfiles de concentración y temperatura del modelo del grano demostrando el fenómeno de ignición.

(a)  $x_A / x_{A0}$  ; (b)  $R C_s / C_{S0}$  ; (c)  $R T / E_{k'_s}$

condiciones.

Un ejemplo numérico de la extinción es demostrado en la fig. 55. Al principio, la reacción avanza bajo la región controlando la difusión (etapas i, ii e iii) casi semejándose al modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose. En la etapa iv, sin embargo, el paso controlando la velocidad cambia del régimen de difusión al régimen de la reacción química. En ésta etapa, la reacción toma lugar también en el centro de la partícula, resultando perfiles estables de los reactantes gaseoso y sólido.

#### III.3.2.4. PREDICCIÓN DE INESTABILIDADES

Para el modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose, Aris presentó un diagrama para predecir las inestabilidades térmica y transitoria (84). Ishida y Shirai también presentaron un nomograma el cual puede ser usado para predecir las inestabilidades así como la temperatura con la superficie de reacción (87). Por la aplicación de el concepto de la constante de velocidad equivalente,  $\bar{k}_s$ , estos métodos desarrollados para el modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose pueden ser extendidos para los modelos de zona de reacción como sigue.

La fig. 56 es un diagrama de reacción ( $x_A$ , T) demostrando (87) la trayectoria de la reacción basada sobre el ejemplo de la fig. 55. La línea 1 es una solución numérica del estado no-permanente del modelo de zona de reacción y la línea 2 es la solución del estado pseudo-permanente por la aplicación de la constante de velocidad equivalente,  $\bar{k}_s$ . Como la energía de activación  $E_{k_s}$  es la mitad de  $E_{k_1}$ , la temperatura -

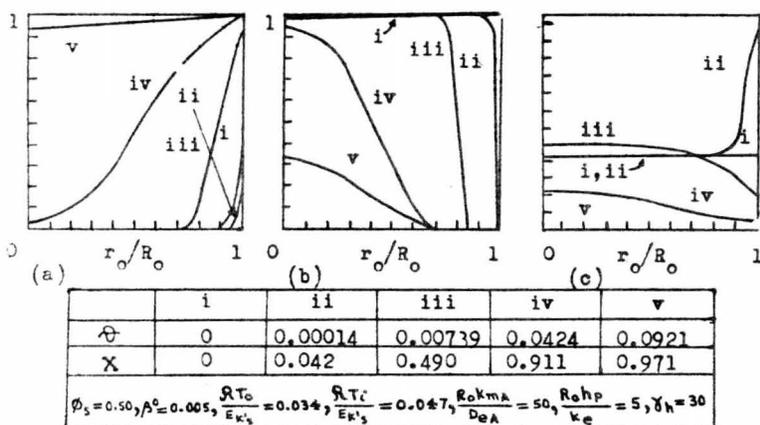


Fig. 55. Un ejemplo de los perfiles de concentración y temperatura del modelo del grano demostrando el fenómeno de extinción.

(a)  $x_A / x_{A0}$  ; (b)  $C_S / C_{S0}$  ; (c)  $R T_o / E_k$

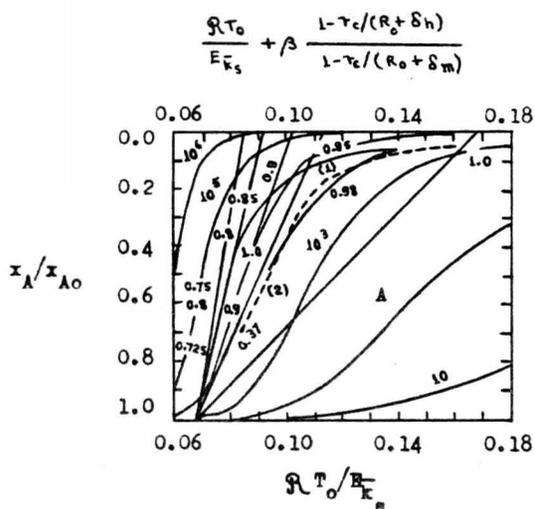


Fig. 56. Comparación de las trayectorias de reacción basadas sobre las soluciones del estado pseudo-permanente y del estado no-permanente. parámetro:  $r_m / R$

$$(A) \phi_s \frac{R T_o}{E_k} \frac{\tau_c}{R_o} \left( 1 - \frac{\tau_c}{R_o + \delta_m} \right) = 10^2$$

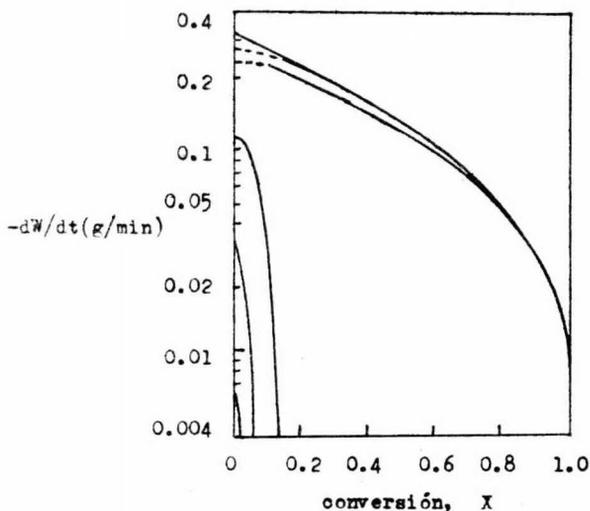
ambiente adimensional,  $R T_0 / E_s$ , llega a ser 0.068.

La solución gráfica indicada por la línea 2 está basada sobre la aproximación del estado pseudo-permanente tanto que la capacidad calorífica del sólido no es tomada dentro del cálculo. Así, la transición toma lugar antes alrededor de  $r_m / R_0 = 0.975$ , considerando que toma lugar alrededor de  $r_m / R_0 = 0.8$  para la solución numérica del estado no-permanente. La ignición demostrada en la fig. 54 puede también ser precedida en la misma forma. En la región controlando la reacción química, no obstante, el modelo de zona de reacción se desvía mucho del modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose y el diagrama  $(x_A, T)$  demostrado en la fig. 56 no puede ser aplicado para ésta región.

Ishida y Shirai (88) realizaron el experimento del calentamiento de una mezcla de esferas carbón-cemento en una corriente de aire. La mezcla homogéneamente calentada por toda la partícula alrededor de  $320^\circ\text{C}$ . A elevadas temperaturas, es calentada en la superficie del núcleo. Un análisis no-isotérmico de la velocidad de calentamiento controlada por la difusión a través de la capa de ceniza (cemento) y por la película gaseosa externa fué presentado (88). Como las mismas muestras dieron ejemplos de inestabilidades térmica y transitoria, los resultados son demostrados a continuación.

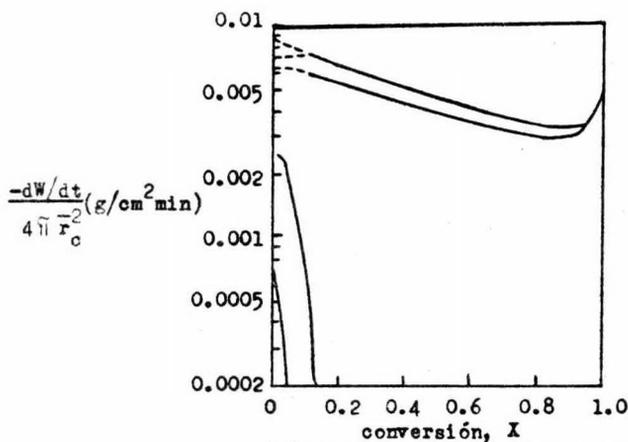
#### Inestabilidad Térmica

La fig. 57(a) demuestra la relación entre la velocidad de reacción total,  $-dw/dt$ , y la conversión del carbón,  $X$ , para diversas temperaturas iniciales,  $T_i$ . Cuando  $T_i$  fué mayor que  $623^\circ\text{C}$ , la velocidad de reacción fué independiente de la temperatura inicial y surgió a lo largo de una línea. Cuando  $T_i$  fué  $576^\circ\text{C}$ , la velocidad de reacción surgió más



$T_0 : 225^\circ\text{C}$   
 $u : 52.5 \text{ cm/seg}$   
 $2R_0 : 3.60 \sim 3.62 \text{ cm}$   
 $W_i : 17.0 \sim 17.9 \text{ g}$   
 $\frac{W_i - W_\infty}{W_i} : 0.26 \sim 0.27$

(a) velocidad de reacción total  
 $-dW/dt \text{ (g/min)}$



(b) velocidad de reacción unitaria  
 $\frac{-dW/dt}{4\eta_c R_0^2} \text{ (g/cm}^2 \text{ min)}$

Fig. 57. El efecto de la temperatura inicial de la partícula sobre la velocidad de calcinación de una esfera de carbón-cemento.

baja que en los casos anteriores, pero la diferencia fué más pequeña. Cuando  $T_i$  fué  $536^{\circ}\text{C}$ , no obstante, la velocidad de reacción surgió muy inferior que al caso previsto y disminuyó rápidamente apenas después de el principio de la reacción. Esta tendencia llega a ser más importante cuando la temperatura inicial es nuevamente inferior.

En la fig. 57(b), la velocidad de reacción total de la fig. 57(a) fué convertida a la velocidad de reacción por unidad de área de superficie de reacción, la cual es proporcional a  $(\eta_s)_{T_c}$ . La fig. 57(b) demuestra claramente que a mayor temperatura inicial que  $576^{\circ}\text{C}$ , la reacción progresa en la región controlando la difusión mientras que a la temperatura inicial de  $536^{\circ}\text{C}$ , ésta progresa en la región controlando la reacción química. Así la temperatura metastable puede ser establecida para existir entre  $536^{\circ}\text{C}$  y  $576^{\circ}\text{C}$  en éste ejemplo.

#### Inestabilidad Transitoria

La muestra fué calentada a la temperatura inicial de  $298^{\circ}\text{C}$ . Antes de la reacción, la muestra fué negra. A 60 minutos después del principio de la reacción se observó que el interior de la partícula ocupando una zona entre 3 a 5 mm. de la superficie empezó a volverse blanco. Al cabo de 128 min., el peso de la muestra no tiene cambio alguno y la reacción termina. Aunque la apariencia externa de la muestra en éste tiempo fijo permanece negra, la sección transversal demuestra que todo el carbón fué calentado completamente excepto en la zona cercana a la superficie de la partícula la cual permaneció negra y después de la reacción lo fué mucho más. Este fenómeno corresponde a la ignición en la fig. 54.

Otro experimento fué realizado a una temperatura ambiente de  $308^{\circ}\text{C}$

y una temperatura inicial de  $706^{\circ}\text{C}$ , por el uso de muestras con alto — contenido de cemento para reducir  $D_{eA}$  e incrementar  $k_e$ . A 14 min. de que la reacción fué empezada, la superficie de reacción fué cortada y la reacción siguió bajo el régimen controlando la difusión. A 55 min. la superficie de reacción llega a ser obscurecida. A los 120 min., el peso de la muestra no ha cambiado y la reacción es parada. Sin embargo, la sección transversal demuestra que una parte de el carbón en la región central de la esfera permanece sin calentarse. Este fenómeno puede ser como la extinción. Como la temperatura ambiente fué establecida para semejar una baja temperatura ( $308^{\circ}\text{C}$ ), la reacción bajo el régimen — controlando la reacción química prosiguió lentamente abandonando la región negra hasta que casi toda la reacción es completa.

El comportamiento no-isotérmico de los modelos de zona de reacción está discutido basado sobre el modelo del grano (Modelo 2-1) como — el ejemplo. Por la consideración del efecto térmico sobre la constante de velocidad equivalente  $\bar{k}_g$ , el modelo de zona de reacción no-isotérmico puede también ser aproximado para el modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose. En reacciones exotérmicas, las inestabilidades térmica y transitoria están demostradas a ocurrir.

#### IV. MODELOS DE DISEÑOS DE EXPERIMENTOS QUE SE RECOMIENDAN EMPLEAR EN EL DESARROLLO DE MODELOS EMPIRICOS DE ESTA NATURALEZA

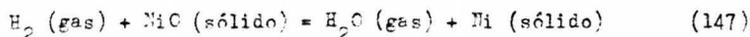
Los resultados experimentales fueron reportados sobre la reducción de pastillas porosas de óxido de níquel con hidrógeno dentro del rango de temperatura de 224 - 412°C. Los datos experimentales fueron interpretados usando un modelo anterior (sección III.2) para reacciones sólido-gas. Las medidas tomadas con especímenes pequeños estipulan la información sobre los parámetros cinéticos intrínsecos y sobre la forma de los granos sólidos, considerando que los datos tomados usan especímenes grandes permitiendo la determinación de los parámetros difusionales de el sistema.

Los parámetros cinéticos y difusionales obtenidos en los regímenes asintóticos fueron usados para predecir el comportamiento de el sistema en la región intermedia.

##### IV.1. ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA REDUCCION DE PASTILLAS DE OXIDO DE NIQUEL CON HIDROGENO

Consideramos una pastilla porosa de volumen  $V_p$  y de área superficial  $A$ , artificial de granos individuales cada uno de los cuales tiene un volumen y un área de superficie de  $V_g$  y  $A_g$ , respectivamente. Estas pastillas y granos pueden tomar la forma de una esfera, cilindro o una plancha (77), y se les asignan los factores de forma de 3, 2 y 1, respectivamente.

Consideramos la siguiente reacción



Se supone que el sistema es isotérmico y que la reacción es irreversible y de primer orden con respecto a la concentración del hidrógeno (93,100,101). Además, se despreciarían los cambios estructurales en la reacción y suponemos que la difusión a través de la capa de producto de los granos individuales no está limitando la velocidad de reacción.

Representando el sistema por una ecuación de difusión para la conservación del reactante gaseoso (hidrógeno):

$$D_e \nabla^2 C_A - v_A = 0 \quad (148)$$

donde  $D_e$  es el coeficiente de difusividad efectiva dentro de la media de poros,  $C_A$  es la concentración del reactante, y  $v_A$  es la velocidad local de consumo de A.

La conservación del reactante sólido puede escribirse como

$$-\rho_m \frac{dr}{dt} = k C_A \quad (149)$$

La velocidad de reacción para el hidrógeno es

$$v_A = (1 - \epsilon_T) k C_A \frac{A_g}{V_g} \left( \frac{A_g T}{V_g F_g} \right)^{F_g - 1} \quad (150)$$

De las ecs. (149)-(150) gobernando en su forma adimensional, fué establecido que la cantidad  $\hat{G}$ , juega un mayor papel en la definición del comportamiento del sistema (77):

$$\hat{G} = \frac{V_p}{A_p} \sqrt{\frac{(1 - \epsilon_T) k F_p}{2 D_e} \frac{A_g}{F_g V_g}} \quad (151)$$

Cuando  $\hat{G} \rightarrow 0$  la velocidad global es controlada por la cinética química, y cuando  $\hat{G} \rightarrow \infty$  la velocidad global es controlada por la difusión

en la capa de producto. Si deseamos obtener los parámetros cinéticos intrínsecos del sistema debemos conducir el experimento en la región donde  $\hat{G} \rightarrow 0$ ; además, los datos macroscópicos sobre las características de la difusión en el poro tienen que ser obtenidos en la región, en donde  $\hat{G} \rightarrow \infty$ .

#### IV.1.1. LA REGION DEL CONTROL QUIMICO

Cuando  $\hat{G} \rightarrow 0$ , se aplicará la siguiente solución asintótica:

$$t^* = \varepsilon_{F_g} (X) = 1 - (1 - X)^{1/F_g} \quad (152)$$

donde  $t^*$  es un tiempo adimensional, y  $X$  es la conversión fraccional del reactante sólido.

Para valores pequeños de  $\hat{G}$  la siguiente solución aproximada puede ser derivada por series de expansión (77):

$$1 - (1 - X)^{1/F_g} = (1 - C_1 H R_p^2) \frac{k C_{A_0}}{r_g \rho_m} \quad (153)$$

donde

$$H = \frac{\hat{G}^2}{R_p^2} \quad (154)$$

y  $C_1$  es un coeficiente constante cuyo valor numérico depende de la geometría del sistema (ver ecs. (34) y (35) en la referencia (77)). -- Los parámetros cinéticos son obtenidos de las medidas conducidas en la región de valores pequeños de  $\hat{G}$  (es decir  $\hat{G} < 0.3$ ) en la siguiente forma:

Conduciendo los experimentos bajo las condiciones fijadas, para -

pastillas pequeñas pero variando de tamaño,  $R_p$ , una serie de diagramas lineales pueden ser preparados de acuerdo con la ec. (153). Las pendientes de los diagramas  $\epsilon_{F_p}(X)$  vs.  $t$  (o con la mínima porción lineal) puede ser designada  $S$ ,

$$S = \frac{kC_{A_0}}{r_g \rho_m} - \frac{C_i H k C_{A_0}}{r_g \rho_m} R_p^2 \quad (155)$$

En el diagrama de  $S$  vs.  $R_p^2$  la intercepción con el eje  $R_p^2 = 0$  estipula que  $k/r_g$  como  $C_{A_0}$  y  $\rho_m$  son conocidos.

Este procedimiento puede ser utilizado para obtener los parámetros de la velocidad intrínseca y por conducción similar de los experimentos a diferentes temperaturas podemos deducir la energía de activación asociada con éste parámetro de la velocidad intrínseca.

#### IV.1.2. LA REGION DEL CONTROL DE LA DIFUSION EN LA CAPA DE PRODUCTO

En donde  $\hat{G} \rightarrow \infty$ , será aplicada la siguiente solución asintótica:

$$P_{F_p}(X) = t^* / \hat{G}^2 \quad (156)$$

donde

$$P_{F_p}(X) = X^2, \text{ para } F_p = 1$$

$$P_{F_p}(X) = X + (1 - X) \ln(1 - X), \text{ para } F_p = 2$$

$$P_{F_p}(X) = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X), \text{ para } F_p = 3. \quad (157)$$

Para valores mayores de  $\hat{G}$ , es decir  $\hat{G} > 2.0$ , tenemos la siguiente relación (77):

$$P_{F_p}(X) = \frac{t^*}{\hat{G}^2} - \frac{1}{2\hat{G}^2} \quad (158)$$

$$P_{F_p}(X) = \frac{2 F_p D_e C_{A_0}}{R_p^2 (1 - \epsilon_T) \rho_m} t - \frac{1}{2 \hat{G}^2} \quad (159)$$

Sobre el diagrama de  $P_{F_p}(X)$  contra  $t$ , el valor de  $D_e$  puede ser calculado de la pendiente. Serían convenientes las medidas independientes de  $D_e$  (65), el procedimiento esbozado aquí proporciona un medio conveniente para indagar cuales de éstas medidas independientes son en realidad consistentes con los datos experimentales. Un argumento similar fué desarrollado por Weisz y Prater (102), y Weisz y Goodwin (103), quienes demostraron que la difusividad efectiva en una pastilla porosa puede ser determinada por la velocidad de reacción de la reacción sólido-gas controlada por la difusión en el poro, usando la combustión de coque depositado en pastillas catalíticas de sílica-alúmina. Kawasaki (71) estableció un acuerdo razonable entre los valores estimados de la difusividad y aquellos calculados de la velocidad de reducción del óxido de hierro por gases controlados por la difusión en la capa de producto.

#### IV.1.3. EL REGIMEN INTERMEDIO

En la región donde la cinética química y la difusión en la capa de producto son significativas, se propone la siguiente relación aproximada (77):

$$t^* = \epsilon_{F_g}(X) + \hat{G}^2 \left\{ P_{F_p}(X) + \frac{2X}{N'_{Sh}} \right\} \quad (160)$$

la cual toma en cuenta los efectos de la transferencia de masa exterior.

#### IV.1.1.1. EL RÉGIMEN CONTROLADO POR LA CINÉTICA QUÍMICA

Las medidas en esta región fueron llevadas a cabo usando especímenes pequeños los cuales garantizan que los efectos de difusión sean -- substancialmente eliminados. Una curva típica demostrando la extensión de la reacción contra el tiempo, tomado en éste régimen, es demostrada en la fig. 58.

El factor de forma de la partícula. De las ecs. (152) y (153) observamos en el régimen controlado químicamente que un diagrama de  $g_F(X)$  contra  $t$  daría una línea recta; en realidad uno espera una línea recta substancial e igualmente relacionada en presencia de menores efectos difusionales, los cuales se manifestarían hacia el final del proceso cuando la trayectoria de la difusión efectiva es mucho mayor -- (77). El factor de forma del grano,  $F_g$ , puede ser evaluado por el diagrama de  $g_F(X)$  contra el tiempo para diferentes valores de pruebas de  $F_g$  y entonces seleccionar el valor de  $F_g$  el cual proporciona la "mejor relación de línea recta".

Este procedimiento es ilustrado en la fig. 59 demostrando un conjunto de resultados típicos, los cuales indican que  $F_g = 2$  al parecer el dato más conveniente. Observamos que la suposición de una forma cilíndrica para los granos no sería realística sobre fundamentos físicos; sin embargo, una interpretación más apropiada del valor de  $F_g$  establecido será para el estado en el cual la forma fué intermedia entre una placa y un cubo (esfera). Alguna evidencia indirecta para esto puede ser establecida en esta desigualdad del tamaño de partícula obtenido por difracción de rayos X y por el análisis de micrográficas electrónicas.

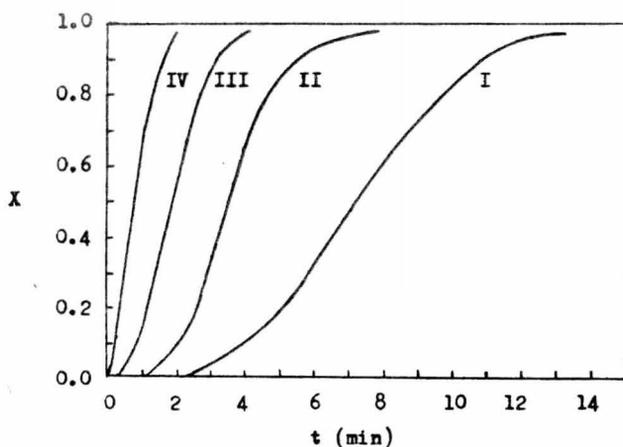


Fig. 58. La conversión vs. el tiempo en el régimen controlado químicamente.

- (I).-  $T = 518^{\circ}\text{K}$ ,  $R_p = 0.0407$  cm.  
 (II).-  $T = 532^{\circ}\text{K}$ ,  $R_p = 0.0434$  cm.  
 (III).-  $T = 558^{\circ}\text{K}$ ,  $R_p = 0.0411$  cm.  
 (IV).-  $T = 614^{\circ}\text{K}$ ,  $R_p = 0.0302$  cm.

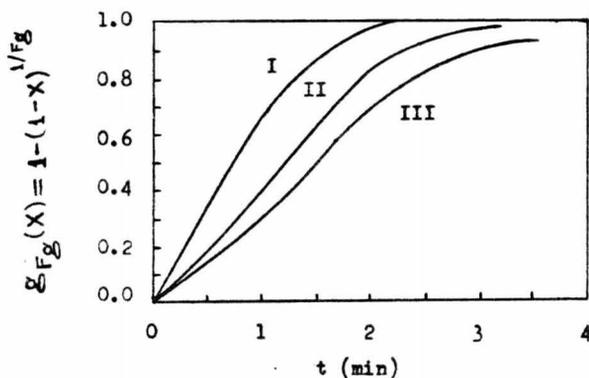


Fig. 59. Determinación de  $F_g$  de datos experimentales obtenidos en la ausencia del efecto de difusión ( $\hat{\sigma} \approx 0$ ).

- (I).-  $F_g = 1$  ; (II).-  $F_g = 2$  ; (III).-  $F_g = 3$ .

cas, en la referencia (65).

Determinación de la constante de velocidad. Las medidas experimentales llevadas a cabo en la región predominantemente controlada químicamente pueden ser usadas al evaluar la constante de velocidad intrínseca (más exactamente que la cantidad  $k/r_g$ ) y su dependencia de la temperatura.

La fig. 60(a) demuestra diagramas de  $1 - (1 - X)^{1/2}$  vs.  $t$  (es decir,  $1 - (1 - X)^{1/Fg}$  con  $F_g = 2$ ) para diferentes valores de  $R_p$ , la dimensión característica de la pastilla. También se demuestra en la figura que es la línea para la ausencia completa del efecto difusional, la cual es obtenida por la extrapolación de la curva experimental en el ejemplo de tamaño cero ( $R_p = 0$ ).

En estos diagramas la existencia de una relación lineal para la mayoría de los valores de conversión indicados en la progresión lineal de la reacción frontal dentro de los granos individuales, como postulado en la formulación del modelo.

Hacia el final de la conversión, las curvas tienden a desviarse de una línea recta. Esto probablemente sea debido a un o una combinación de los siguientes efectos:

- (1) La manifestación del mínimo efecto difusional hacia el final de la reacción por un pequeño valor de  $\sigma$  diferente de cero (77);
- (2) El entrapamiento de una pequeña cantidad del reactante sólido dentro del níquel metálico, lo cual impediría el contacto directo con el gas;
- (3) La no-uniformidad del tamaño del grano.

La fig. 60(a) demuestra la existencia de un período de inducción,

el cual es particularmente pronunciado en las temperaturas inferiores. Mientras éste período de inducción no pueda ser descrito en términos del modelo, es desarrollada una representación global de éste comportamiento.

Las curvas demostradas en la fig. 60(a) pueden entonces ser usadas para evaluar la cantidad  $k/r_g$ , a través del uso de la ec. (155), por el diagrama de  $S$  contra  $R_p^2$ , como se ilustra en la fig. 60(b). La intercepción correspondiendo a  $S_0$  entonces permite el cálculo de  $k/r_g$ , porque  $C_{A0}$  y  $\rho_m$  son, de trayectoria, conocidos para las condiciones experimentales.

Usando el valor de  $k/r_g$  así obtenido, podemos dibujar una línea recta de acuerdo a la ec. (152), la cual correspondería a la relación de conversión vs. el tiempo en la ausencia total de difusión intrapartícula. Semejante línea es demostrada en la fig. 60(a) con la marca  $R_p = 0$ , en donde la coordenada del tiempo puede ser desplazada para incorporar el tiempo de inducción.

Los cálculos de los valores numéricos actuales de  $k$  pudieran ser diferidos hasta tener más información disponible sobre el tamaño del grano (aunque podríamos usar el valor de  $4.5 \times 10^{-6}$  cm., obtenido en estudios anteriores). Como  $r_g$  es constante para todas las corridas, el dato sobre  $k/r_g$  obtenido a diferentes temperaturas puede ser usado para la preparación de un diagrama de Arrhenius.

El diagrama de  $\log(k/r_g)$  contra  $1/T$  es demostrado en la fig. 61. La inspección de estos datos indica que ahí existe una temperatura de transición en los alrededores de  $530^\circ\text{K}$ , correspondiendo al punto de transición Curie. El punto Curie exacto depende del ejemplo, pero es -

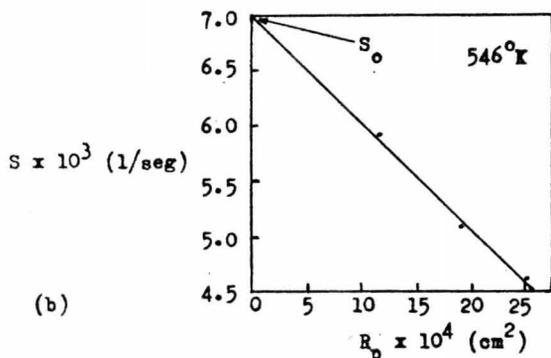
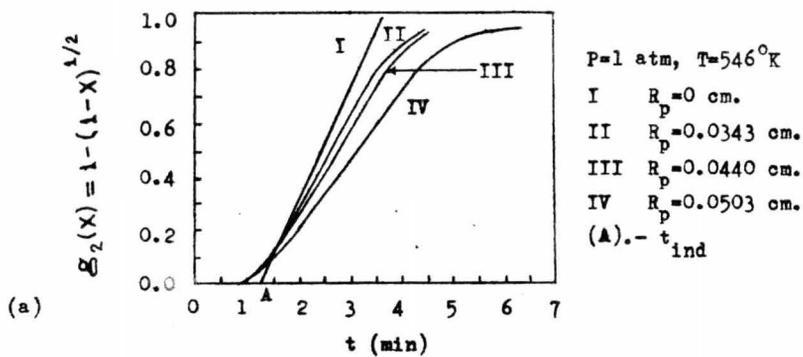


Fig. 60. (a) Demostración de los resultados experimentales y de la línea extrapolada ( $R_p = 0$ ). (b) Determinación de  $S_0$  por extrapolación.

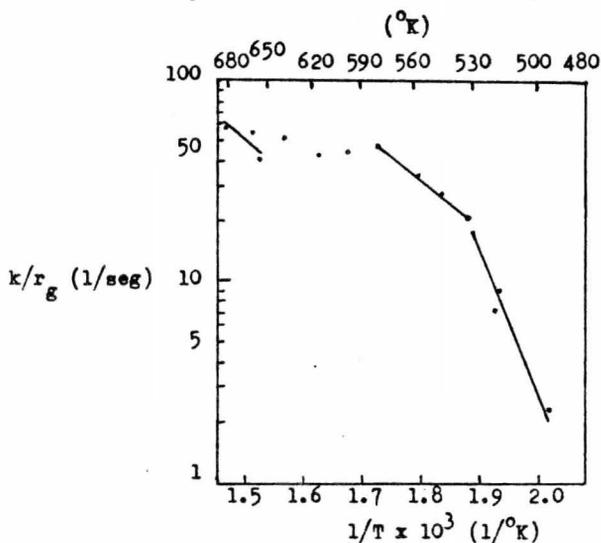


Fig. 61. Diagrama de Arrhenius de la constante de velocidad de reacción.

reportado entre 490-540°K (94,95). Las energías de activación obtenidas son las siguientes:

$$E = 31.8 \text{ Kcal/g mol}, \quad 497 \leq T \leq 532^{\circ}\text{K}$$

y

$$E = 10.6 \text{ Kcal/g mol}, \quad 532 \leq T \leq 581^{\circ}\text{K}.$$

Las energías de activación y los puntos de transición parecen estar de acuerdo con los datos reportados en la literatura. La información sobre las energías de activación y sobre los puntos de transición están sintetizados en las tablas 6 y 7.

Los datos cinéticos obtenidos a temperaturas superiores alrededor de 590°K muestran substancial irregularidad, no obstante demuestran un acuerdo cualitativo con la información en la literatura, lo cual indica la existencia de nuevos puntos de transición en el rango de 593 a 603°K (98,73,99) y en los alrededores de 630°K.

Los datos cinéticos obtenidos a temperaturas más elevadas, es decir superiores a 650°K, son menos satisfactorios porque los efectos de la difusión no pueden ser excluidos correctamente, tanto que la extrapolación demostrada en las figs. 60(a) y 60(b) son idóneas para introducir errores del todo serios.

Sin embargo a temperaturas menores el procedimiento trazado es capaz de proporcionar información lo bastante precisa sobre la constante de velocidad intrínseca.

El período de inducción observado en la fig. 60(a) ocurre en la mayoría de las corridas experimentales, y la longitud de éste período disminuye con el incremento de la temperatura de reacción. Este comportamiento puede ser explicado por el mecanismo sugerido por Charcosset

Tabla 6. Energía de activación de la reacción NiO-H<sub>2</sub>.

Autores	E(Kcal/g mol)	Rango de temperatura(°K)
Parravano (96)	26.4	428 - 473
Charcosset (97)	28.8	Alrededor de 493
Bandrowski (98)	12.4	534 - 571
	14.4	552 - 576
Evans (73)	13.7	552 - 576
Chiesa y Rigaud (95)	26.3	453 - 523
	11.3	523 - 573
Szekely, Lin y Sohn (109)	31.8	497 - 532
	10.6	532 - 581

Tabla 7. Temperatura de transición del NiO.

Autores	Temperatura de transición(°K)
Evans (73)	Alrededor de 521
Roman y Delmon (94)	538
Chiesa y Rigaud (95)	523
Szekely, Lin y Sohn (109)	Alrededor de 530

(97) y por Benton (107) de que la reducción del óxido de níquel puede seguir a una velocidad substancial sólo cuando el núcleo del óxido metálico existe sobre la superficie del óxido sobre la cual el hidrógeno es adsorbido como átomos. El aumento del valor de la velocidad de reducción del óxido de níquel en la presencia de níquel es debido a la superficie de difusión de los átomos de hidrógeno (108).

El período de inducción puede entonces ser considerado como el período durante el cual los núcleos del níquel metálico son formados y continúan creciendo hasta que cubren la mayor parte de la superficie del sólido. Después de éste punto la reacción ocurrirá uniformemente sobre la superficie sólida, y la reacción frontal alcanza la mayor naturaleza química, progresando uniformemente dentro del interior del grano, el proceso está establecido para ser acelerado conforme disminuye la temperatura (97,107). Además, los resultados experimentales demuestran que el progreso de la reacción frontal empieza con un menor grado de conversión a medida que la temperatura es incrementada. Esto sugiere que el número de núcleos formados inicialmente aumenta con el incremento de la temperatura. Resultados similares fueron obtenidos por Benton y Emmett (107). Por lo tanto, el postulado de que la reacción proseguirá en forma topoquímica dentro de los granos individuales será válida durante un gran rango de conversión a medida que incrementa la temperatura de reacción.

El período de inducción fué presentado simplemente por el tiempo de inducción obtenido por extrapolación de la porción lineal de los diagramas de conversión, como se demuestra en la fig. 60(a), para una conversión de cero.

La fig. 62 demuestra el tiempo de inducción ( $t_{ind}$ ) a diferentes temperaturas. Se observa que la inducción es un proceso activado y el valor numérico de la energía de activación fué establecido alrededor de 25.0 Kcal/g mol. Examinando la fig. 62 podemos trazar dos líneas — rectas una arriba y la otra abajo del punto Curie. Sin embargo, la precisión del dato experimental no puede justificar tal refinamiento. La importancia de los valores de  $t_{ind}$  obtenidos son específicas necesariamente para el material particular usado.

#### IV.1.2.1. LA REGION DEL CONTROL DE LA DIFUSION

Los datos detallados de la región controlada por la difusión están en la tabla 8 junto con los parámetros calculados. Por un adecuado re-arreglo de estos datos sobre los diagramas de  $P_p(X)$  contra el tiempo para especímenes parecidos a planchas y cilindros, figs. 63 y 64, — respectivamente, se puede obtener información sobre las características de difusión en el poro.

De la pendiente de semejantes diagramas y usando la ec. (159), se puede determinar la difusividad efectiva ( $D_e$ ) en la capa de producto. El valor de  $D_e$  depende de un número de parámetros estructurales en adición a la difusividad molecular de la especie gaseosa. Por la estimación de la difusividad efectiva en sólidos porosos, un número de modelos puede ser propuesto (72,105). De estos modelos, el llamado modelo "del gas con polvos" propuesto por Mason (72) parece ser el más apropiado — para nuestro propósito porque éste modelo fué desarrollado para materia les porosos formados como un conjunto de partículas pequeñas.

Tabla 8. Datos experimentales en el régimen controlado por la difusión (p = 1 atm).

Corrida		T(°K)	F <sub>p</sub>	R <sub>p</sub> (cm)	ε <sub>r</sub>	ε <sub>p</sub>	D <sub>AB</sub>	D <sub>e</sub>	k/r <sub>g</sub>	Ĝ
número	(cm <sup>2</sup> /seg)						(cm <sup>2</sup> /seg)	(1/seg)		
1	594	1	0.80	0.539	0.738	3.01	0.382	2.63	46.9	4.3
2	616	1	0.95	0.538	0.737	3.20	0.381	2.73	43.9	4.9
3	638	1	0.91	0.539	0.738	3.41	0.402	2.69	51.4	4.9
4	578	1	0.90	0.539	0.738	2.87	0.379	2.58	46.1	4.8
5	594	2	1.44	0.542	0.739	3.01	0.427	2.37	46.9	5.1
6	616	2	1.44	0.538	0.737	3.20	0.431	2.41	43.9	4.9
7	634	2	1.44	0.542	0.739	3.40	0.447	2.43	49.3	5.1
8	634	2	1.44	0.545	0.741	3.40	0.451	2.44	49.3	5.1

Tabla 9. Datos experimentales en el régimen intermedio (p = 1 atm).

Corrida		T(°K)	F <sub>p</sub>	R <sub>p</sub> (cm)	ε <sub>r</sub>	D <sub>AB</sub>	D <sub>e</sub>	k/r <sub>g</sub>	Ĝ
número	(cm <sup>2</sup> /seg)					(cm <sup>2</sup> /seg)	(1/seg)		
9	683	1	0.12	0.530	3.87	0.131	60.7	1.2	
10	520	1	0.30	0.529	2.41	0.107	9.2	1.4	
11	657	1	0.18	0.529	3.57	0.127	44.9	1.6	
12	552	1	0.21	0.530	2.65	0.112	30.0	1.6	
13	686	1	0.17	0.525	3.89	0.129	62.8	1.9	
14	545	2	0.66	0.635	2.63	0.162	26.4	2.5	
15	652	2	0.65	0.615	3.56	0.173	42.2	3.2	
16	683	2	0.66	0.652	3.87	0.206	60.7	3.3	

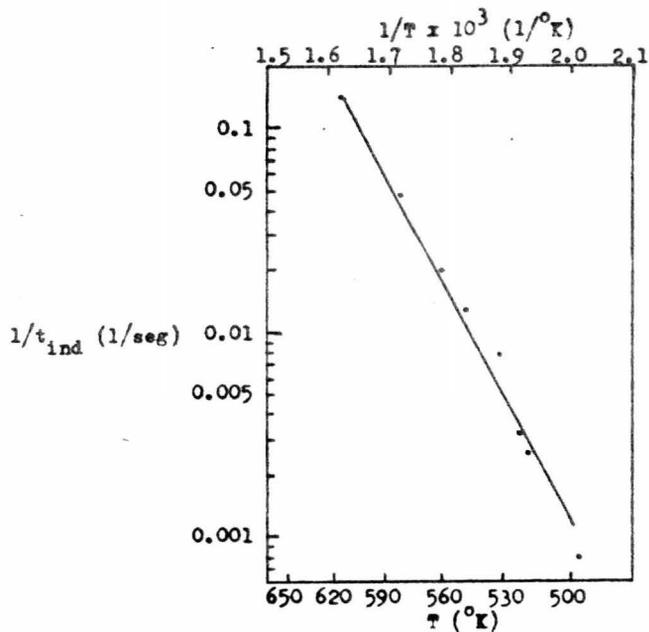


Fig. 62. Dependencia de la temperatura sobre el tiempo de inducción.

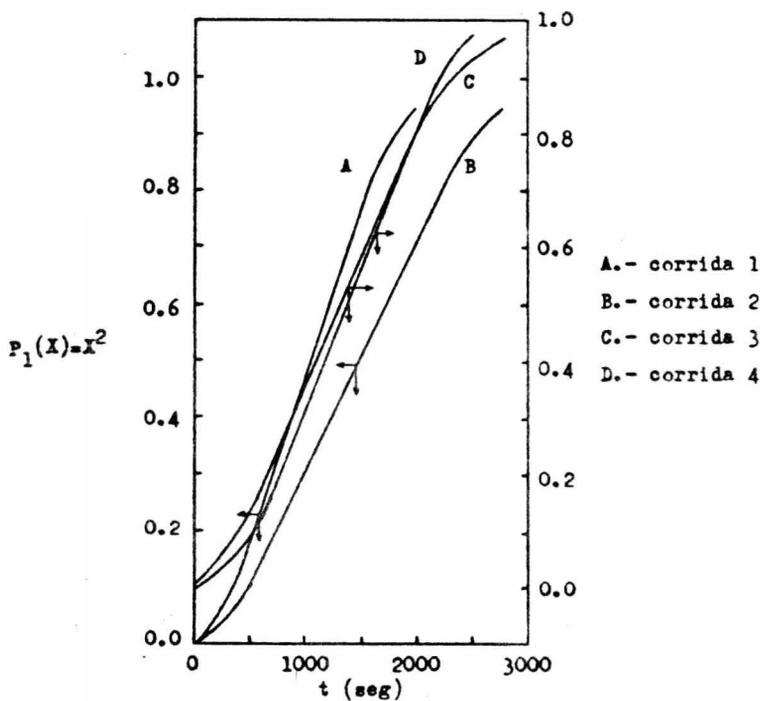


Fig. 63.  $P_p(I)$  vs. el tiempo en el régimen controlado por la difusión (pastillas parecidas a planchas).

$$P_2(X) = \frac{X}{1 + (1-X) \ln(1-X)}$$

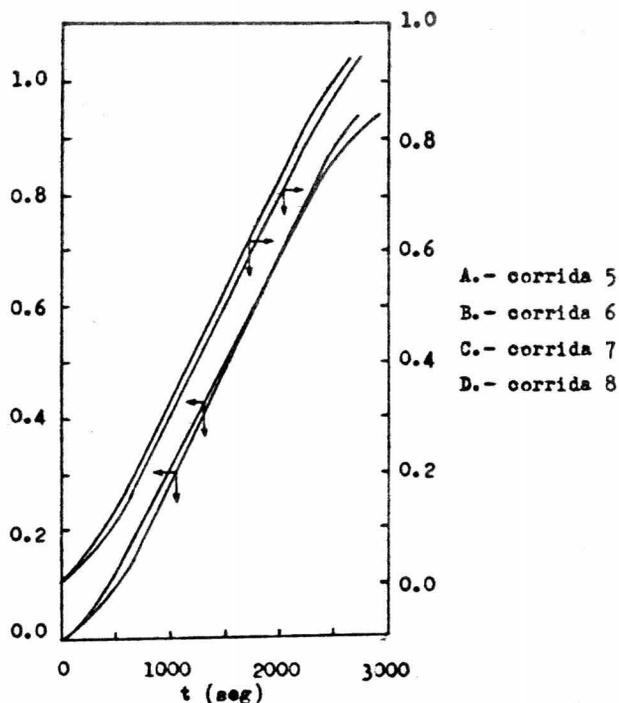


Fig. 64.  $P_2(X)$  vs. el tiempo en el régimen controlado por la difusión (pastillas cilíndricas).

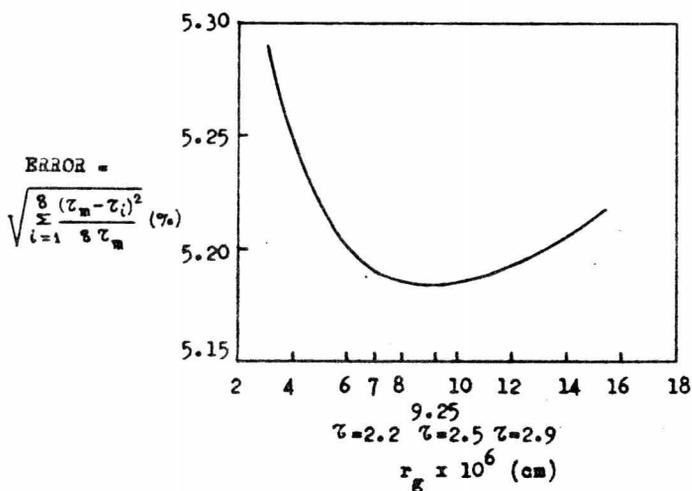


Fig. 65. Estimación del factor de tortuosidad y del tamaño efectivo del grano.

De acuerdo al modelo del gas con polvos, la difusividad Knudsen - puede ser estimada usando la siguiente relación:

$$D_K = \frac{r_g}{(1-\epsilon) \left(1 + \frac{\tau}{8}\right) \left(\frac{8M_A}{\pi R_g T}\right)} \quad (161)$$

La difusividad efectiva puede entonces ser obtenida con la ayuda de la fórmula de la interpolación de Bosanquet:

$$\frac{1}{D_e} = \frac{\tau}{\epsilon} \left( \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_K} \right) \quad (162)$$

Aquí suponemos que la tortuosidad para la difusión molecular y para la difusión Knudsen son iguales. La difusividad molecular del sistema  $H_2$ - $H_2O$  fué evaluada usando la fórmula de Chapman-Enskog (106).

Entonces será posible deducir el factor de tortuosidad si el tamaño efectivo del grano ( $r_g$ ) fuera conocido. Como  $r_g$  no es conocido para el producto, se adoptó el siguiente procedimiento. Primero se supone un valor para  $r_g$ , entonces es calculado el factor de tortuosidad para cada corrida en el régimen controlado por la difusión usando la difusividad efectiva obtenida del diagrama de  $P_p(X)$  vs. el tiempo, y usando las ecs. (162) y (161). Este procedimiento fué repetido con otros valores de  $r_g$ , y el valor de  $\tau$  correspondiendo al tamaño de grano el cual concede una variación mínima en  $\tau$  fué seleccionado como el factor de tortuosidad para esa corrida.

Este procedimiento es ilustrado en la fig. 65, y el factor de tortuosidad así obtenido se encuentra en la tabla 8. El valor promedio de  $\tau$  así establecido fué de 2.5 y el correspondiente tamaño de grano de el producto fué  $9.2 \times 10^{-6}$  cm. Este es favorable al compararse con el valor de  $4 \sim 5 \times 10^{-6}$  cm para el tamaño de grano del reactante NiO

reportado por Szekely y Evans (65) medidos por refracción con rayos X para un mismo conjunto de ejemplos. La diferencia puede indicar un cierto grado de aglomeración en la capa de producto. No obstante, esto proporciona una corroboración independiente de la aplicabilidad del modelo del gas con polvos para la interpretación de los datos experimentales.

#### IV.1.3.1. EL REGIMEN INTERMEDIO

El objetivo es el predecir el comportamiento del sistema en la región intermedia, por el uso de información obtenida en los dos regímenes asintóticos.

En el orden para hacer éstas predicciones podemos usar la relación aproximada propuesta en la ec. (160), la cual, sin embargo, puede ser modificada al tener en cuenta la presencia del período de inducción en los regímenes controlados químicamente; así la ec. (160) puede escribirse en la siguiente forma:

$$t^* = t_{ind}^* + \frac{g_{FG}(X)}{g} + \hat{G}^2 \left[ P_{FP}(X) + \frac{2X}{N'_{sh}} \right] \quad (163)$$

donde  $t_{ind}^*$  es el tiempo de inducción adimensional.

En ésta forma dimensional la ec. (163) es escrita como

$$t = \frac{g_{FG}(X)}{\frac{k C_{A0}}{r_g \rho_m}} + t_{ind} + \frac{R_p^2 (1 - \epsilon_T) \rho_m \tau}{2 F_p C_{A0} D_e} P_{FP}(X) \quad (164)$$

El término de transferencia de masa exterior puede ser despreciado en la ec. (164) porque el  $N'_{sh}$  fué lo suficientemente grande en los experimentos (93). La difusividad efectiva para el régimen interme

dio en la ec. (164) fué calculada usando los parámetros para el reactante excepto para la tortuosidad la cual fué supuesta a ser la misma que en la capa de producto ( $\tau = 2.5$ ).

Las figs. 66-69 demuestran la comparación entre las medidas y las predicciones en las regiones intermedias. Hay un acuerdo general entre las medidas y las predicciones excepto para las corridas 12 y 14 realizadas a bajas temperaturas en donde hubo un período de inducción substancial. Las desviaciones menores que existen para otras corridas experimentales podrían ser debidas a que en realidad ocurrirá un cambio estructural en el curso de la reacción el cual en el giro causará cambios en el tamaño de grano efectivo, la tortuosidad y la porosidad.

En los cálculos relacionados a la región intermedia se usan los parámetros del sólido sin reaccionar para calcular estos valores. Mientras éste procedimiento involucra una aproximación, que se consideró justificada por la realidad de que con los valores moderados de  $\hat{G}$  la zona de reacción es difusa (77) tanto que los cambios estructurales asociados con la capa reaccionando son de menor importancia.

Para sistemas en donde  $\hat{G}$  es grande, la capa exterior es importante durante la mayor parte del período de reacción. Bajo estas condiciones los parámetros correspondiendo a la capa de producto pueden ser usados, como fué hecho en el tratamiento de los resultados experimentales en el régimen controlado por la difusión. Se podría refinar el tratamiento usando las difusividades variables de acuerdo a la extensión de la reacción, o con el menor uso de las diferentes difusividades en la capa de producto y el núcleo reaccionando parcialmente (104). Este procedimiento que habría introducido un parámetro adicional no fué ---

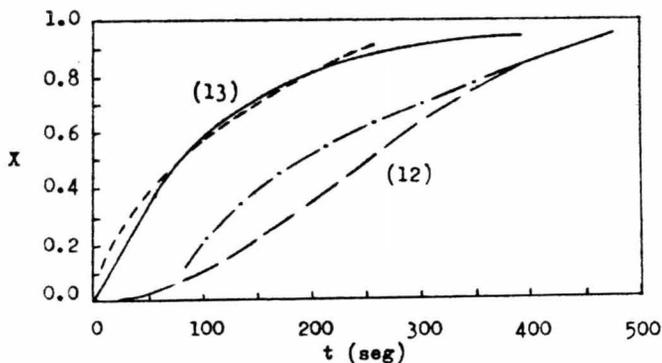


Fig. 66. Comparación del resultado experimental y la predicción por la ecuación aproximada en el régimen intermedio (corridas 12, 13).

$$\hat{G} = 1.73, \quad T = 686^{\circ}\text{K}$$

$$\hat{G} = 1.57, \quad T = 552^{\circ}\text{K}$$

— corrida 13

--- corrida 12

--- ec. aproximada

-.- ec. aproximada

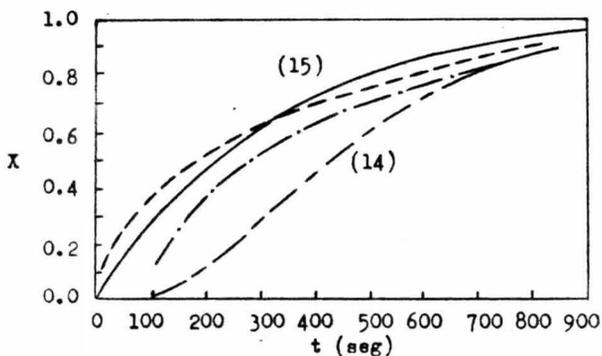


Fig. 67. Comparación del resultado experimental y la predicción por la ecuación aproximada en el régimen intermedio (corridas 14, 15)

$$\hat{G} = 3.09, \quad T = 652^{\circ}\text{K}$$

$$\hat{G} = 2.56, \quad T = 545^{\circ}\text{K}$$

— corrida 15

--- corrida 14

--- ec. aproximada

-.- ec. aproximada

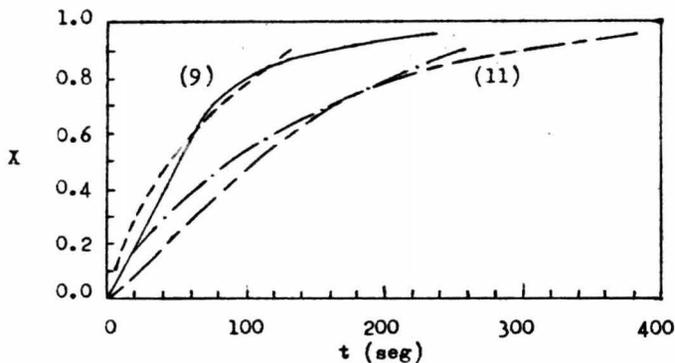


Fig. 68. Comparación del resultado experimental y la predicción por la ecuación aproximada en el régimen intermedio (corridas 9, 11).

$$\hat{G} = 1.07, \quad T = 683^{\circ}\text{K}$$

$$\hat{G} = 1.50, \quad T = 657^{\circ}\text{K}$$

— corrida 9

--- corrida 11

--- ec. aproximada

--- ec. aproximada

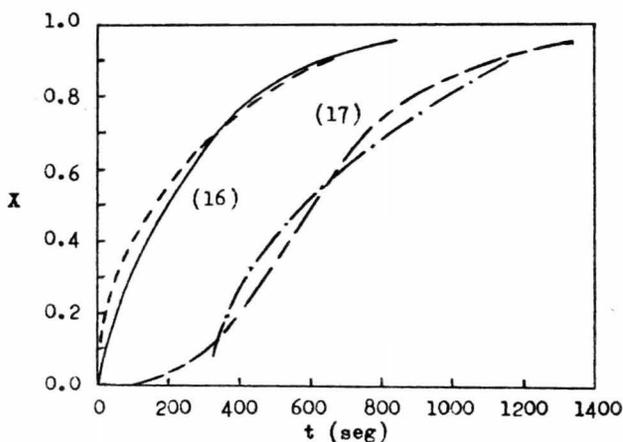


Fig. 69. Comparación del resultado experimental y la predicción por la ecuación aproximada en el régimen intermedio (corridas 10, 16).

$$\hat{G} = 3.29, \quad T = 683^{\circ}\text{K}$$

$$\hat{G} = 1.32, \quad T = 520^{\circ}\text{K}$$

— corrida 16

--- corrida 10

--- ec. aproximada

--- ec. aproximada

adoptado porque no podría estipular una mejor comprensión del problema relacionando la interacción de la reacción química y la difusión en -- las reacciones sólido-gas.

Se sugiere que, para sistemas isotérmicos donde los cambios es--  
tructurales son importantes, el comportamiento del sistema puede ser -  
descrito por relaciones relativamente simples en los regímenes asintó-  
ticos que corresponden a los límites de la cinética química y del con-  
trol de la difusión. También, que el camino conveniente de separación  
del régimen controlado químicamente fué el seleccionar especímenes pe-  
queños del reactante (finos discos) considerando que el límite de la -  
difusión asintótica puede ser aproximado por el uso de grandes especí-  
menes reaccionando. Estas proposiciones fueron sostenidas por los da--  
tos experimentales; por la manipulación apropiada de los datos experi-  
mentales en estos regímenes asintóticos, fué posible el deducir los pa-  
rámetros intrínsecos cinético y difusional del sistema. Los parámetros  
cinético y difusional obtenidos en los regímenes asintóticos pueden --  
ser usados para predecir el comportamiento del sistema en la región in-  
termedia, en donde los efectos cinético y difusional fueron significa-  
tivos.

El procedimiento trazado será generalmente del todo aplicable pa-  
ra el estudio de sistemas de reacción no-catalíticos sólido-gas los cu-  
ales pueden ser observados como isotérmicos y donde los cambios de es-  
trutura sobre la reacción no son importantes.

A temperaturas intermedias el sistema óxido de níquel-hidrógeno -  
se encuentra completamente dentro de éste criterio y el modelo se esta-  
bleció para proporcionar una interpretación satisfactoria de los datos

experimentales.

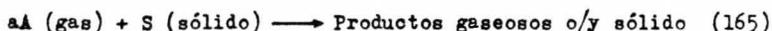
Existen muchos sistemas en donde los cambios estructurales en la reacción son importantes, en donde las cinéticas de primer orden son inapropiadas, y donde los efectos térmicos deben ser tomados en consideración. Sería deseable el generalizar el modelo en el orden a interpretar apropiadamente ésta extensa clase de problemas, aunque la tarea involucraría dificultades considerables. El problema de las cinéticas no-lineales ya fué tratado (100) y la descripción de sistemas no-isotérmicos puede ser intentado por el método trazado por Calvelo y Smith (66). Los cambios estructurales en la reacción colocan la mayor dificultad al problema y se necesitan más trabajos experimentales y analíticos en ésta área.

#### IV.2. REACCION NO-CATALITICA SOLIDO-GAS EN UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

La realización de reacciones sólido-gas en un reactor de lecho -- fluidizado es simulada por un modelo basado sobre la información del comportamiento de la burbuja y del movimiento de los sólidos. El procedimiento de cálculo para los casos en los cuales los sólidos son alimentados continuamente a la base del lecho y agitados desde la cubierta, y viceversa son desarrollados. La aplicabilidad de éste modelo puede ser probada usando los datos experimentales de la calcinación del sulfuro de Zinc.

##### IV.2.1. MODELO PARA LA CONVERSION DE SOLIDOS

Consideramos exclusivamente el caso en el cual partículas sólidas reaccionan con un gas fluidizándose mientras mantienen su tamaño original a causa de la formación del producto sólido inerte. La gasificación del carbón, la calcinación de minerales sulfurosos y la reducción de minerales de hierro son algunos ejemplos. La siguiente ecuación estequiométrica puede ser usada para representar éstas reacciones.



El método de cálculo propuesto supone que los sólidos siguen el modelo del núcleo contrayéndose y la velocidad de conversión global es controlada por el paso de la reacción química (92); en el modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose la reacción está encerrada por la superficie del núcleo la cual retrocede desde la superficie exterior hacia el interior de la partícula. Cuando la difusión a través de la capa de producto llega a estar controlando la velocidad, o cuando otros modelos de reacción de partículas sencillas son usados, las expresiones de la conversión contra el tiempo pueden ser por consiguiente cambiadas.

La velocidad de reacción de un componente para una reacción irreversible de primer orden puede ser dada como

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2 a} \cdot \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{4\pi r_c^2} \cdot \frac{dN_S}{dt} = k_c C_A \quad (166)$$

donde  $r_c$  es el radio del núcleo sin reaccionar y  $k_c$  es la constante de velocidad para la reacción.

Cuando la reacción se lleva a cabo en el volumen de la concentración de la fase gaseosa,  $C_{AO}$ , la extensión de la conversión,  $X_S$ , de una partícula teniendo de radio  $R$  está dada por

$$\frac{t}{\tau_0} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_s)^{1/3} \quad (167)$$

donde el tiempo para la conversión completa,  $\tau_0$ , es

$$\tau_0 = \frac{\rho_p d_p}{2ak_c C_{A_0}} \quad (168)$$

Cuando la resistencia del paso de la reacción química y aquella de la difusión a través de la capa de ceniza son comparables, la constante de velocidad,  $k_c$ , es sustituida por  $\bar{k}$  definida por

$$\frac{1}{\bar{k}} = \frac{1}{k_c} + \frac{d_p}{12 D_{eA}} \quad (169)$$

Consideramos un reactor con una velocidad de alimentación constante de sólidos y gases, los sólidos siendo de tamaño uniforme y mezclados completamente. Como la conversión de una partícula individual de los sólidos depende sobre la duración de la permanencia en el reactor, la conversión media,  $\bar{X}_s$ , de la corriente de salida de los sólidos está dada por

$$1 - \bar{X}_s = \int_{t=0}^{\tau_0} (1 - X_s) E(t) dt \quad (170)$$

donde la función de distribución de la cantidad de salida para un reactor de mezclado completo es

$$E(t) = \frac{1}{t} e^{-t/t} \quad (171)$$

Cuando la reacción química es el paso controlando la velocidad en una partícula de núcleo en contracción, la substitución de las ecs. (167) y (171) dentro de la ec. (170) y la subsecuente integración produce

$$1 - \bar{X}_s = 1 - 3 \left( \frac{\bar{t}}{\tau_0} \right) + 6 \left( \frac{\bar{t}}{\tau_0} \right)^2 - 6 \left( \frac{\bar{t}}{\tau_0} \right)^3 \times \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\tau_0}{\bar{t}} \right) \right] \quad (172)$$

#### IV.2.2. FLUJOS GASEOSO Y SOLIDO EN UN LECHO FLUIDIZADO

Se supone un lecho fluidizado representado aproximadamente por -- "N" números de compartimientos en serie. La altura de cada compartimiento es considerada igual al tamaño de cada burbuja con la correspondiente altura del lecho (56). Cada comportamiento es considerado para -- constar de fase de burbuja y fase en emulsión.

Flujo gaseoso. Basado en la suposición anterior, el modelo de burbuja compuesto para el flujo del gas a través de un lecho fluidizado -- puede ser propuesto (56).

La fase de burbuja es supuesta para consistir de nubes esféricas. El diámetro de la burbuja y el de la nube están dados (55) por

$$\left(\frac{d_c}{d_b}\right)^3 = \frac{u_{br} + 2u_{mf}/\epsilon_{mf}}{u_{br} - u_{mf}/\epsilon_{mf}} \quad (173)$$

donde  $u_{br} = 0.711 (g \cdot d_b)^{1/2}$ .

En la vecindad del distribuidor, las burbujas son pequeñas y ascienden más despacio que el gas filtrándose a través de la fase en emulsión; es decir  $u_{br} < u_{mf}/\epsilon_{mf}$ , en ésta zona el gas acorta sólo a -- través de la burbuja en ascenso. Por otro lado, como la velocidad de -- la burbuja incrementa, es decir,  $u_{br} > 5 u_{mf}/\epsilon_{mf}$ , el espesor de la nube llega a ser menos despreciable. El diámetro máximo estable de burbuja  $d_{bt}$  puede ser establecido de (60),

$$d_{bt} = \left(\frac{u_t}{0.711}\right) \cdot \frac{1}{g} \quad (174)$$

El cambio del diámetro de burbuja a lo largo de la altura del lecho -- puede ser aproximado (62) por

$$d_b = 1.4 \rho_p d_p \left( \frac{u_o}{u_{mf}} \right) h + d_o \quad (175)$$

donde

$d_o$  = diámetro de la burbuja exactamente arriba del distribuidor de plato perforado

$$= \left[ \frac{6(u_o - u_{mf})}{\pi N_o} \right]^{0.4} g^{0.2}$$

La velocidad de ascenso de las burbujas está dada por

$$u_b = u_o - u_{mf} + \left[ 0.711(gd_b)^{1/2} \right]. \quad (176)$$

La relación de expansión del lecho es expresada como

$$(L_f - L_{mf})/L_{mf} = (u_o - u_{mf}) / \left[ 0.711(g\bar{d}_b)^{1/2} \right] \quad (177)$$

donde  $\bar{d}_b$  es un diámetro promedio de burbuja en el nivel  $L_{mf}/2$ .

Por un promedio aritmético de los tamaños de burbuja, la altura del  $i$ -ésimo compartimiento puede ser expresada como

$$\Delta h_i = 2d_o \frac{(2+m)^{i-1}}{(2-m)^i} \quad (178)$$

donde  $m = 1.4 \rho_p d_p (u_o / u_{mf})$ .

La distribución del espaciamiento se supone que es hasta la altura del lecho correspondiente a  $L_{mf}$ ,  $\epsilon_o$  puede ser considerada uniforme mientras supere  $L_{mf}$ ,  $\epsilon_o$  incrementa linealmente a lo largo de la altura del lecho como se demuestra en la fig. 70.

$$1 - \epsilon_o = \frac{L_{mf}}{L_f} (1 - \epsilon_{mf}) \quad \text{para } h \leq L_{mf} \quad (179a)$$

y

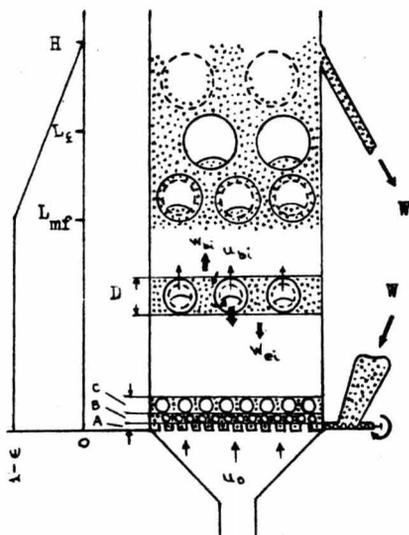


Fig. 70. Principales características del movimiento del sólido y del flujo gaseoso.

- (A).-  $\Delta h_1$
- (B).-  $\Delta h_2$
- (C).-  $\Delta h_3$
- (D).-  $\Delta h_1$

$$1 - \epsilon_0 = \frac{L_{mf}}{L_f} (1 - \epsilon_{mf}) - \frac{L_{mf}(1 - \epsilon_{mf})(h - L_{mf})}{2L_f(L_f - L_{mf})} \quad (179b)$$

$$\text{para } L_{mf} \leq h \leq L_{mf} + 2(L_f - L_{mf}) = H.$$

Por lo tanto, el número de burbujas,  $n$ , en el  $i$ -ésimo compartimiento - está dado por

$$n = \frac{6S_t}{\pi(\Delta h_i)^2} \frac{\epsilon - \epsilon_{mf}}{1 - \epsilon_{mf}} \quad (180)$$

El volumen de las burbujas, nubes y emulsión en el  $i$ -ésimo compartimiento puede ser calculado, respectivamente como

$$V_{bi} = n \cdot \frac{\pi}{6} (\Delta h_i)^3 \quad (181)$$

$$V_{ci} = n \cdot \frac{\pi}{6} (\Delta h_i)^3 \left( \frac{3u_{mf}/\epsilon_{mf}}{u_{bri} - u_{mf}/\epsilon_{mf}} \right) \quad (182)$$

$$V_{ei} = S_t \Delta h_i - V_{bi} - V_{ci}. \quad (183)$$

El coeficiente de intercambio global del gas entre las fases de burbuja y en emulsión basado sobre un volumen unitario de burbujas gaseosas, puede ser aproximado por la siguiente relación experimental (64).

$$(\kappa_{be})_b = 11/d_b. \quad (184)$$

La velocidad del gas en la fase en emulsión puede suponerse menos despreciable para valores mayores de  $u_0/u_{mf}$ .

Movimiento del sólido. Primero definimos la distribución de los sólidos entre las dos regiones del lecho por

$$\gamma_c = \frac{\text{volumen de los sólidos dispersados en nubes y estelas}}{\text{volumen de las burbujas}} \quad (185)$$

$$\gamma_e = \frac{\text{volumen de los sólidos en emulsión}}{\text{volumen de las burbujas}}$$

Los valores de  $\gamma_c$  son estimados de la ec. (182) como,

$$\gamma_c = (1 - \epsilon_m) \left( \frac{3 u_{mf} / \epsilon_{mf}}{u_{br} - u_{mf} / \epsilon_{mf}} + \alpha \right) \quad (186)$$

donde  $\alpha$  = volumen de la estela/volumen de la burbuja, puede ser estimada de los resultados experimentales de Rowe y Partridge (77).

Como los sólidos son llevados hacia arriba como una parte de la estela de las burbujas ascendiendo desde el  $i$ -ésimo compartimiento al  $(i + 1)$ -ésimo compartimiento, estableciendo una circulación en el lecho con movimiento descendente de sólidos en la fase en emulsión desde el  $(i + 1)$ ésimo compartimiento al  $i$ -ésimo compartimiento. Primero se considera el caso en el cual los sólidos son alimentados a la base del lecho con una velocidad de flujo volumétrica constante,  $W$ , (alimentación concurrente), como se demuestra en la fig. 70. Por esto los sólidos se mueven hacia arriba con una velocidad de flujo neto promedio,  $W_b$ . Así, la velocidad de flujo total ascendente,  $W_b$  del  $i$ -ésimo compartimiento al  $(i + 1)$ -ésimo compartimiento está dada por

$$W_{bi} = \left( \frac{W}{S_t} - \frac{\alpha S_{bi} u_{bi}}{S_{bi}} \right) S_{bi} \quad (187)$$

donde  $S_{bi} = n \cdot \frac{\pi}{4} (\Delta h_i)^2$ .

La velocidad de flujo total descendente,  $W_e$  desde el  $(i + 1)$ -ésimo compartimiento está dada por

$$W_{e(i+1)} = \left( \frac{\alpha S_{bi} u_{bi}}{S_t - S_{bi}} - \frac{W}{S_t} \right) (S_t - S_{bi}) \quad (188)$$

Para el caso en el cual los sólidos son alimentados en la cubierta del lecho y se agitan desde la base (alimentación a contracorriente),  $W$  puede ser sustituida por  $-W$  en las ecuaciones anteriores. Como en los

reactores de lecho fluidizado, los sólidos son usualmente alimentados lentamente para asegurar su casi completa conversión, el valor de  $W$  es relativamente pequeño. Igual que para el flujo concurrente, el flujo descendente de sólidos puede ser considerado como el dado en la ec. -- (188). El coeficiente de intercambio de sólidos entre la fase de burbuja y la fase en emulsión está dado (94) por

$$(\kappa_{be})_{bs} \cong 3 \frac{(1 - \epsilon_{mf}) u_{mf} u_b}{\epsilon_{mf} \cdot u_{br} \cdot d_b} \quad (189)$$

#### IV.2.3. REACCIONES NO-CATALITICAS SCLIDO-GAS EN LECHOS FLUIDIZADOS

Definimos la velocidad de la reacción irreversible como de primer orden, basada sobre un volumen unitario de las partículas, como

$$- \frac{1}{aV_s} \frac{dN_A}{dt} = K_r C_A \quad (190)$$

donde  $K_r = 24R_c^2 k_c / d_p^3$ .  $K_r$  no es una constante a una temperatura dada pero es dependiente del nivel de conversión de los sólidos.

Por esto, el balance de material para el reactante gaseoso alrededor del  $i$ -ésimo compartimiento llega a ser

$$UC_{gb(i-1)} - UC_{gbi} = (\kappa_r)_{bi} V_{bi} C_{gbi} \quad (191a)$$

$$= (\kappa_{be})_{bi} V_{bi} (C_{gbi} - C_{gei}) + \gamma_{ci} V_{bi} \kappa_{ri} C_{gbi} \quad (191b)$$

$$(\kappa_{be})_{bi} V_{bi} (C_{gbi} - C_{gei}) = \gamma_{ei} V_{bi} \kappa_{ri} C_{gei} \quad (191c)$$

Por lo tanto

$$UC_{gb(i-1)} = (U + (\kappa_r)_{bi} V_{bi}) C_{gbi} \quad (192)$$

donde

$$(K_r)_{bi} = (K_{be})_{bi} + \gamma_{ci} K_{ri} - \frac{(K_{be})_{bi}^2}{(K_{be})_{bi} + \gamma_{ei} K_{ri}} \quad (193)$$

y

$$C_{gei} = \frac{(K_{be})_{bi}}{(K_{be})_{bi} + \gamma_{ei} K_{ri}} \quad (194)$$

En el lecho fluidizado, los sólidos reaccionan en la fase de burbuja - con el gas de concentración,  $C_{gbi}$ , y reaccionan en la fase en emulsión con la de  $C_{gei}$ . Estos sólidos también sufren intercambio entre ambas - fases de acuerdo a la ec. (189). Por lo tanto, ecuaciones similares a la ec. (191) pueden ser escritas para la conversión de sólidos. Si es hecha una suposición simplificante de que el mezclado de sólidos es -- completo en cada compartimiento, la concentración del gas en el tiempo promedio en el i-ésimo compartimiento llega a ser

$$\bar{C}_{gi} = \frac{\gamma_{ci}}{\gamma_{ci} + \gamma_{ei}} C_{bi} + \frac{\gamma_{ei}}{\gamma_{ci} + \gamma_{ei}} C_{gei} \quad (195)$$

$\bar{C}_{gi}$  de la ec. (195) es usada para calcular el tiempo requerido para - la conversión completa del reactante gaseoso,  $\bar{t}_o$ , en cada compartimiento.

El tiempo medio de residencia de las partículas en el i-ésimo compartimiento es

$$\bar{t}_i = (\alpha v_{bi} + v_{ci} + v_{ei}) (1 - \epsilon_{mf}) / W. \quad (196)$$

Por el uso de las ecs. (168), (195) y (196) la conversión media,  $\bar{X}_s$ , de la corriente de salida de sólidos en el i-ésimo compartimiento está calculada de la ec. (172).

Finalmente, en cada compartimiento un balance de materia para ambas corrientes de sólidos y gases puede ser satisfecho.

#### IV.2.4. PROCEDIMIENTO DE CALCULO

Primero consideramos el caso para una alimentación concurrente de sólidos. Las siguientes condiciones de operación son dadas: La velocidad superficial del gas, la densidad de la partícula, la velocidad final de la partícula, la altura incipiente del lecho, el área de sección transversal del lecho, la concentración de entrada del gas y del sólido, la velocidad de alimentación del sólido y la constante de la velocidad de reacción.

El cálculo es realizado por los siguientes pasos;

(1) Calcular los valores de las características del lecho,  $L_f, \Delta h, V_b, V_c, V_e, (K_{be})_b, \gamma_c, \gamma_e, W_b$  y  $W_e$ , como se indicó en la sección anterior.

(2) Suponer la concentración de la salida final de la corriente gaseosa,  $C_{gbN}$ .

##### Cálculo de el (N)-ésimo compartimiento

(3) Seleccionar valores de  $K_r$ .

(4) Para cada valor de  $K_r$ , calcular  $C_{geN}$  por la ec. (194) y entonces  $\bar{C}_{gN}$  por la ec. (195).

(5) Calcular  $\tau_o$  y  $\bar{t}$  por la ec. (168) y la ec. (196), respectivamente y obtener  $\bar{x}_{sN}$  por la ec. (172).

(6) Del balance de materia global sobre el (N - 1)-ésimo compartimiento al primer compartimiento como lo demuestra la fig. 71(a), calcular el valor de  $C_{s(N-1)}$ .

$$\frac{1}{a} U(C_{gO} - C_{gb(N-1)}) = W C_{sO} + W_{eN} C_{sN} - W_{b(N-1)} C_{s(N-1)}$$



(7) El balance de materia para ambas corrientes en el  $N$ -ésimo compartimiento es

$$\begin{aligned} UC_{gb(N-1)} \cdot X_{gN} &= UC_{gb(N-1)} \cdot \frac{C_{gb(N-1)} - C_{gbN}}{aC_{gb(N-1)}} \\ &= W_{b(N-1)} \cdot C_{s(N-1)} \bar{X}_{sN}. \end{aligned} \quad (197)$$

(8) Encontrar el valor correcto de  $K_r$  por repetición del cálculo hasta que la ec. (197) sea satisfecha. El valor de  $K_r$  así obtenido es el valor deseado desde el cual  $C_{gb(N-1)}$ ,  $C_{sN}$  y  $C_{s(N-1)}$  pueden ser establecidos sobre el valor supuesto inicialmente de  $C_{gbN}$ .

#### Cálculo de el $(N-1)$ -ésimo compartimiento

(9) Seleccionar valores de  $K_r$ .

(10) Para cada valor de  $K_r$  repetir el mismo procedimiento como en los pasos (3-5) pero usando los valores de  $C_{gb(N-1)}$ ,  $C_{sN}$  y  $C_{s(N-1)}$  obtenidos en el paso (8).

(11) Según la composición del balance de materia global sobre los compartimientos desde el  $(N-2)$ -ésimo a el primero, calcular  $C_{s(N-2)}$  por la siguiente ecuación.

$$\frac{1}{a} U(C_{go} - C_{g(N-2)}) = W \cdot C_{so} + W_{e(N-1)} \cdot C_{s(N-1)} - W_{b(N-2)} \cdot C_{s(N-2)}.$$

(12) El balance de materia para ambas corrientes gaseosa y sólida en el  $(N-1)$ -ésimo compartimiento es

$$\begin{aligned} \frac{1}{a} UC_{gb(N-2)} \cdot X_{g(N-1)} &= UC_{gb(N-2)} \times \frac{C_{gb(N-2)} - C_{gb(N-1)}}{aC_{gb(N-2)}} \\ &= (W_{b(N-2)} \cdot C_{s(N-2)} + W_{eN} C_{sN}) \bar{X}_{sN}. \end{aligned} \quad (198)$$

(13) Encontrar  $K_r$  la cual satisfaga la ec. (198). De aquí, los va

lores de  $C_{gb(N-2)}$  y  $C_{s(N-2)}$  pueden ser obtenidos.

(14) Repetir el mismo procedimiento hasta que el segundo compartimiento sea alcanzado.

#### Cálculo de el primer compartimiento

(15) Calcular  $K_r$  de la ec. (192) por el uso del valor de  $C_{g0}$  y  $C_{gb1}$  obtenidos en el paso (14).

(16) Calcular  $C_{g1}$ ,  $\bar{C}_{g1}$  y  $\bar{X}_{s1}$ , por el uso de  $K_r$  obtenida en el paso (15).

(17) Comprobar el balance de materia en el primer compartimiento.

$$\frac{1}{a} UC_{g0} \bar{X}_{g1} = UC_{g0} \frac{C_{g0} - C_{g1}}{aC_{g0}} \\ = (WC_{s0} + WE_2 C_{s2}) \bar{X}_{s1}. \quad (199)$$

(18) Si la ec. (199) es satisfecha, el valor de  $C_{gbN}$  supuesto en el paso (2) es la concentración correcta del gas a la salida y el valor correspondiente de  $C_{sN}$  es también la concentración correcta del sólido a la salida. Si la ec. (199) no es válida, entonces el valor de  $C_{gbN}$  en el paso (2) es modificado y son repetidos los cálculos en todos los pasos hasta que el balance de materia de la ec. (199) sea satisfecho.

Un procedimiento del cálculo ilustrado es demostrado en la fig. 71(a) y un diagrama lógico de cálculo correspondiendo a estos pasos es demostrado en la fig. 72.

En el caso de la alimentación a contracorriente de sólidos, pasos similares pero en orden inverso son seguidos desde la base hasta la cubierta del reactor. El procedimiento de cálculo está ilustrado en la

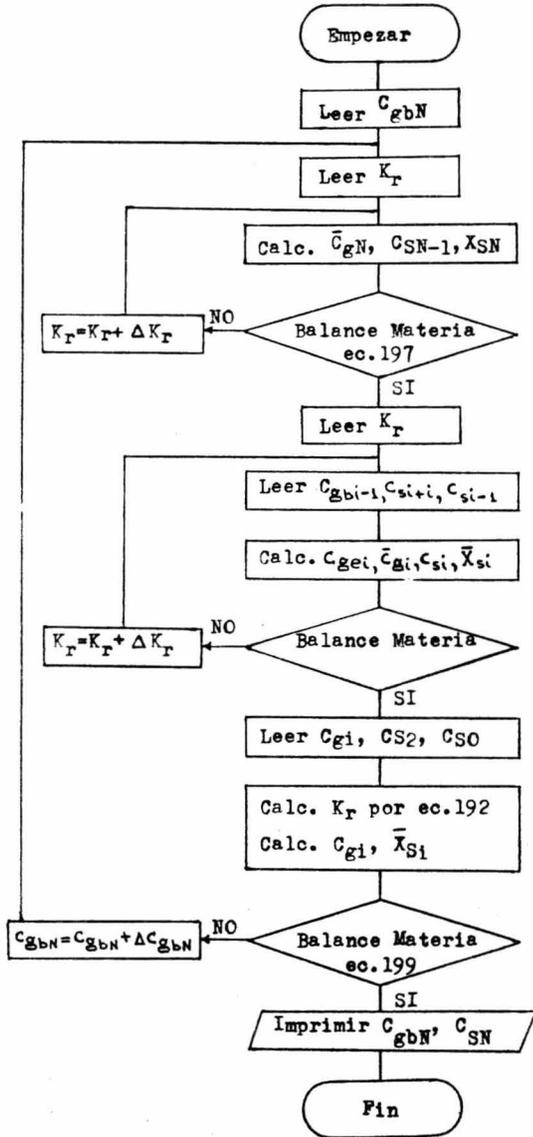


Fig. 72. Diagrama lógico para la simulación del cálculo.

fig. 71(b).

El procedimiento para la estimación de  $C_{gbN}$  es:

Primero, calcular la concentración teórica del gas de salida basada sobre la ecuación estequiométrica (165). Se utiliza éste valor como el valor inicial de  $C_{gbN}$ , se aumenta  $C_{gbN}$  incrementandola hasta que el balance de materia de la ec. (199) es satisfecho.

Como la mayoría de los datos experimentales fueron obtenidos usando placas porosas, el diámetro de burbuja  $d_o$  exactamente arriba del distribuidor es muy difícil de estimar. En el análisis de reacciones catalíticas, el efecto de la altura del primer compartimiento sobre la conversión global fué examinado (56) y la suposición de  $\Delta h_1 = 1.0$  cm es establecida por ser razonable mientras que el tamaño de partícula es comparativamente pequeño. Por lo tanto, en los cálculos siguientes ésta suposición es también empleada.

En el orden para demostrar la validez del método propuesto, los resultados experimentales de la calcinación del sulfuro de zinc obtenidos por Yagi (93) son analizados. Las condiciones esenciales de operación de éste experimento se encuentran en la tabla 10(a). Los resultados del cálculo son entonces comparados con las conversiones experimentales actuales. El grado de conveniencia está demostrado en la tabla 10(a). Kunii y Levenspiel (65) dan un ejemplo para demostrar el método de cálculo basado sobre el modelo de lecho burbujeando. Las condiciones de operación del ejemplo se encuentran en la tabla 10(b). Este ejemplo fué recalculado por el método descrito anteriormente. El cálculo puede ser realizado para los casos de alimentación concurrente y alimentación a contracorriente de sólidos, los resultados son demost

Tabla 10(a). Resultados del cálculo y datos experimentales pertinentes. Experimentos realizados por Yagi (33). La calcinación del  $ZnS \cdot 3O_2 + 2ZnS \rightarrow 2O_2 + 2ZnO$ ,  $d_t = 5.0$  cm, alimentación concurrente de sólidos,  $\rho_p = 6.0$  y  $7.14$  g/cm<sup>3</sup>.

$d_p$ (mm)	lecho (temp. °C)	$\eta$ (cm <sup>3</sup> /seg)	$\dagger u_o$ (cm/seg)	$L_{mf}$ (cm)	$k_o$ (cm/seg)	$\dagger C_{gO} \times 10^{-6}$ (g-mol/cm <sup>3</sup> )	$C_{sO}$ (g-mol/cm <sup>3</sup> )	Conversión del sólido	Conversión calculada	
									Sólido $\bar{X}_s$	Gas $\bar{X}_g$
0.11	900	0.00503	20.0	3.8	2.0	2.18	0.0356	0.994	0.998	0.306
0.089	700	0.00233	19.4	3.0	0.1	2.64	0.0573	0.887	0.900	0.188
0.089	750	0.00475	19.4	3.0	0.3	2.50	0.0573	0.910	0.930	0.402
0.089	800	0.00215	22.5	3.0	0.6	2.38	0.0548	0.974	0.964	0.162
0.11	900	0.00755	20.0	4.1	2.0	2.18	0.0356	0.972	0.985	0.451
0.089	750	0.00701	19.4	3.0	0.3	2.50	0.0573	0.865	0.869	0.552
0.089	800	0.00468	19.4	3.0	0.6	2.38	0.0573	0.935	0.950	0.423

† Basada en la temperatura del lecho.

Tabla 10(b). Resultados calculados. Ejemplos demostrados en el libro de Kunii y Levenspiel (114). La calcinación de ZnS:  $d_t = 6.7$  m,  $u_o = 60$  cm/seg, Temperatura del lecho  $900^\circ\text{C}$ ,  $d_p = 0.02$  cm,  $\rho_p = 4.13$  g/cm<sup>3</sup>,  $\epsilon_{mf} = 0.50$ ,  $\alpha = 0.1$ ,  $L_{mf} = 110$  cm,  $D_{eA} = 0.08$  cm<sup>2</sup>/seg,  $k_c = 2$  cm/seg,  $C_{g0} = 2.18 \times 10^{-6}$  g mol/cm<sup>3</sup>,  $C_{s0} = 0.0424$  g mol/cm<sup>3</sup>.

Velocidad de alimentación del sólido, (cm <sup>3</sup> /seg)	Alimentación concurrente		Alimentación a contracorriente	
	Conversión Gas	Conversión Sólido	Conversión Gas	Conversión Sólido
484.0	0.664	0.995	0.667	0.999
605.5	0.823	0.987	0.832	0.997
726.0	0.978	0.978	0.988	0.988

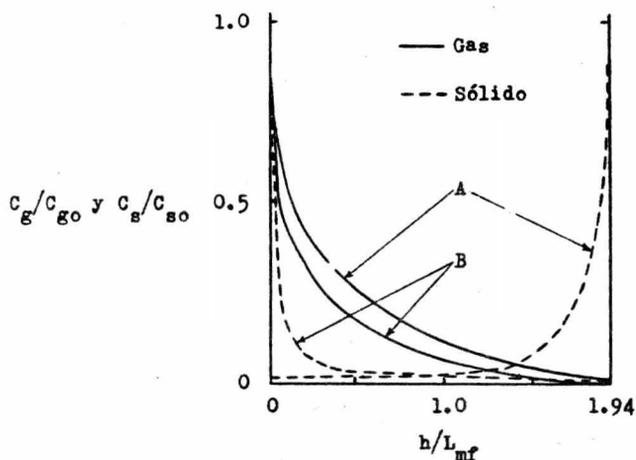


Fig. 73. Perfiles de concentración del gas y del sólido.  
 (A) alimentación a contracorriente  
 (B) alimentación concurrente.

dos en la tabla 10(b). Los perfiles de concentración del gas y del sólido para el caso de la velocidad de alimentación de  $726 \text{ cm}^3/\text{seg}$  en éste ejemplo, son demostrados en la fig. 73. La concentración media del gas  $\bar{C}_g$  fué calculada por la siguiente ecuación.

$$\bar{C}_g = \frac{L_g - L_{mf}}{L_{mf}} C_{gb} + \frac{L_{mf}}{L_g} C_{ge}. \quad (200)$$

Como observamos en la fig. 73 los cambios de concentración en la vecindad de la sección de alimentación son completamente notables, especialmente en los sólidos. En el cálculo numérico, el intercambio de sólidos entre la fase de burbuja y la fase en emulsión es supuesto para ser infinito por simplicidad. Sin embargo, el procedimiento puede ser extendido para incluir un coeficiente de intercambio finito.

Presentamos un modelo para reacciones no-catalíticas sólido-gas - tomando lugar en un lecho fluidizado y un método de simulación para determinar la extensión de las conversiones químicas para ambos reactantes gas y sólido en sistemas de flujo continuo (para ambos gas y sólido).

La aplicación de éste modelo, no obstante, será limitada a condiciones de operación en las cuales las velocidades de burbuja son mucho mayores que  $u_{mf} / \epsilon_{mf}$ . Esto implica que el uso del modelo está limitado a lechos fluidizados de partículas pequeñas y cuando son usadas partículas grandes, es necesaria la modificación de éste modelo pué<sup>s</sup> las nubes alrededor de las burbujas no se distinguen más de la fase en emulsión.

## V. PREDICTIBILIDAD DE LOS MODELOS

El modelo no-isotérmico del núcleo sin reaccionar contrayéndose - con el análisis de la transferencia de calor en el estado no-permanente será experimentalmente evaluado. El sistema estudiado es la combustión de un simple aglomerado de carbón combustible con esferas de arcilla en una balanza térmica. Por comparación de los resultados experimentales con aquellos predecidos por el modelo, se observará que el modelo describe adecuadamente el sistema de reacción bajo condiciones experimentales semejantes cuando la difusión en la capa de ceniza está controlando la velocidad.

### V.1. EVALUACION EXPERIMENTAL DEL MODELO DE REACCION NO-ISOTERMICO SOLIDO-GAS

Los efectos del calor de reacción y de la transferencia de calor en reacciones no-catalíticas sólido-gas fueron analizados por Wen y Wang (117), basados sobre el modelo del núcleo sin reaccionar. Las diferencias entre el estado pseudo-permanente y el estado no-permanente en el análisis de la transferencia de calor fueron también estudiadas.

Los balances de materia y energía pueden ser derivados para el modelo no-isotérmico del núcleo sin reaccionar contrayéndose (117). Recurriendo a la fig. 74, el balance de materia en el estado pseudo-permanente y las condiciones a la frontera son:

$$\frac{d^2 x_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dx_A}{dr} = 0 \quad r_c < r < R \quad (201)$$

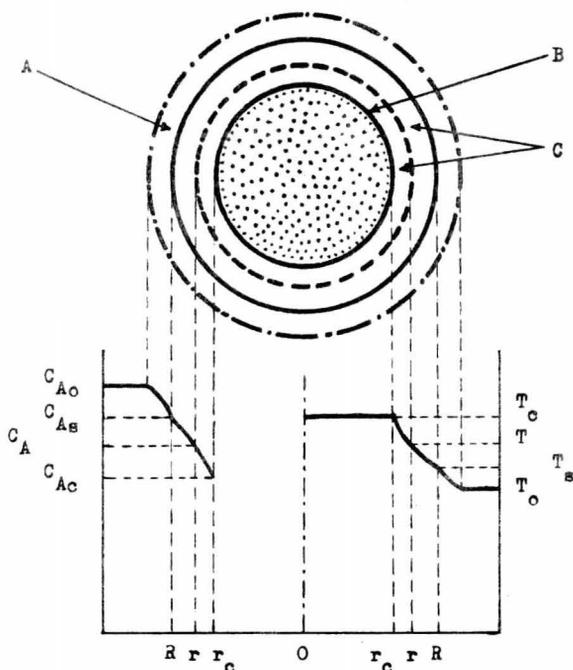


Fig. 74. Perfiles de concentración y temperatura en una partícula con núcleo sin reaccionar contrayéndose.

- (A) película gaseosa
- (B) superficie de reacción
- (C) capa de ceniza.

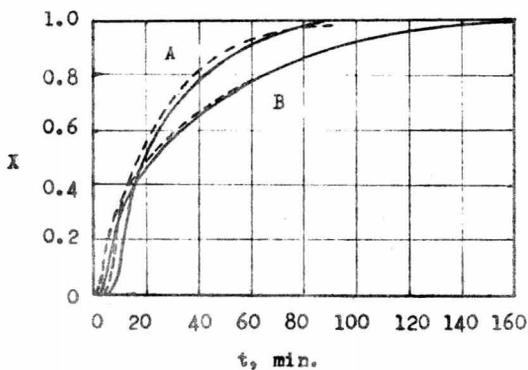


Fig. 75. Curvas típicas experimental (-----) y calculada (——) del tiempo vs. la conversión.

- (A).- con 40.83 % de carbón
- (B).- con 21.22 % de carbón.

$$r = R, \quad (CD_{eA})_{T_0} \left. \frac{dx_A}{dr} \right|_{r=R} = (k_{mA}C)_{T_0} (x_{A0} - x_{As}) \quad (202)$$

$$r = r_c, \quad (CD_{eA})_{T_0} \left. \frac{dx_A}{dr} \right|_{r=r_c} = ak_s(T_c) C_{So}^m C_{Ac}^n \quad (203)$$

$$r = r_c, \quad (CD_{eA})_{T_0} \left. \frac{dx_A}{dr} \right|_{r=r_c} = -aC_{So} \frac{dr_c}{dt} \quad (204)$$

$$t = 0, \quad r_c = R \quad (205)$$

El balance de calor transitorio y las condiciones a la frontera son

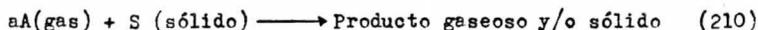
$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k_e}{C_{pe}} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad r_c < r < R \quad (206)$$

$$r = R, \quad -k_e \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R} = h_c(T_s - T_0) + h_R(T_s^4 - T_w^4) \quad (207)$$

$$r = r_c, \quad 4\pi r_c^2 ak_s(T_c) C_{So}^m C_{Ac}^n (-\Delta H) + 4\pi r_c^2 k_e \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=r_c} = \frac{4}{3} \pi r_c^3 \rho_c C_{pc} \frac{dT_c}{dt} \quad (208)$$

$$t = 0, \quad r = T_c = T_i \quad (209)$$

La reacción ocurriendo en el producto sólido es:



En la e. (208) se supone que la temperatura dentro del núcleo sin reaccionar es uniforme a  $T_c$ . La dependencia de la temperatura de la constante de velocidad de reacción se supone del tipo de Arrhenius. El factor de efectividad está dado por

$$\eta_s = \frac{k_s(T_c) C_{Ac}^n}{k_s(T_0) C_{A0}^n} = \left(\frac{\omega_c}{U_c}\right)^n \exp\left[\frac{E}{R_g T_0} \left(1 - \frac{1}{U_c}\right)\right] = -\frac{d\xi_c}{d\theta_s} \quad (211)$$

Por suponer que la distribución de la temperatura en la capa de ceniza puede ser aproximada en todos los tiempos por un perfil del estado permanente, es posible el reducir las anteriores ecuaciones diferenciales parciales y sus condiciones a la frontera dentro de un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias no-lineales (117).

La fig. 75 demuestra los resultados experimentales de dos corridas típicas de partículas conteniendo 21.22 y 40.83% en peso de carbón. Las conversiones fraccionarias  $X$  del reactante sólido (=pérdida de peso/contenido inicial de carbón) son graficadas contra el tiempo de reacción. Las curvas calculadas  $t-X$ , basadas sobre el análisis de la transferencia de calor en el modelo del estado no-permanente, son también dibujadas en la figura para su comparación. Las velocidades de reacción superficial experimentales para éstas corridas, basadas sobre el mecanismo tipo núcleo sin reaccionar, son dibujadas contra  $X$  en la fig. 76. Las curvas de velocidades de reacción superficial calculadas, usan ambas el estado pseudo-permanente ( $A = 0$  y  $G = 0$ ) y el estado no-permanente al analizar la transferencia de calor. Las velocidades de reacción superficial son equivalentes a los factores de efectividad, siendo diferentes sólo por un factor constante. Las variaciones de temperaturas medidas con el tiempo en dos puntos dentro de la partícula sólida para éstas dos corridas son demostradas en las figs. 77 y 78, incluyendo las curvas calculadas por el método de transferencia de calor en el estado no-permanente.

Las condiciones de operación y las propiedades físicas y químicas

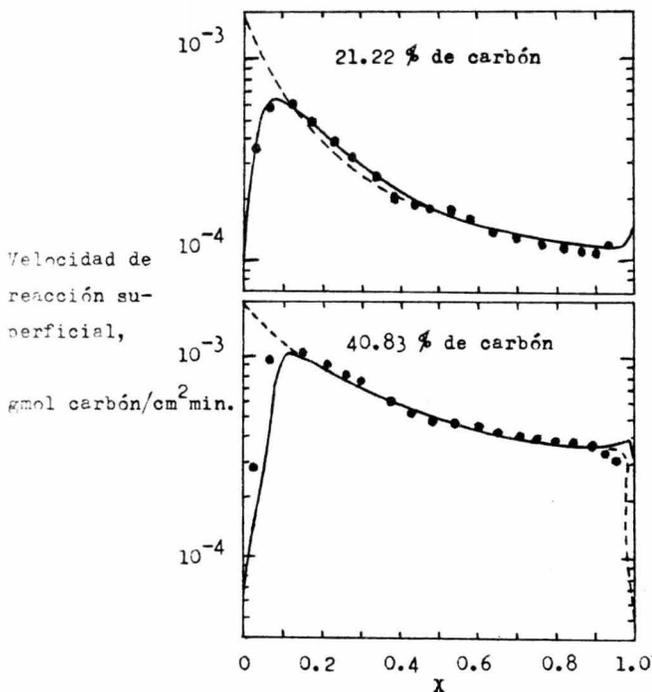


Fig. 76. Curvas experimental y calculada de la velocidad de reacción superficial vs. la conversión. (●●●) Experimental; (—) calculada en el estado no-permanente; (---) calculada en el estado pseudo-permanente.

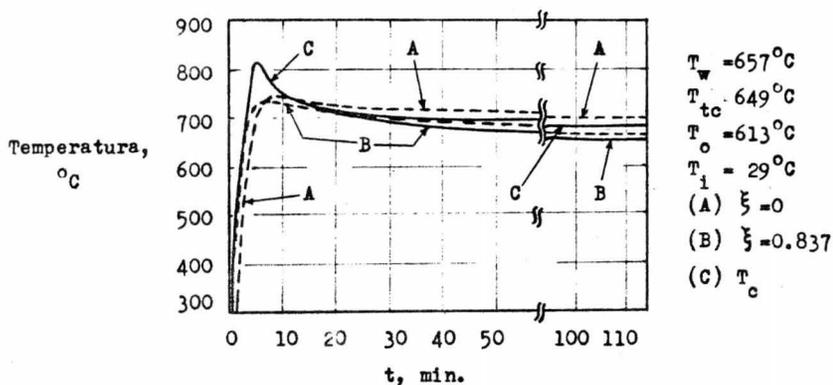


Fig. 77. Curvas experimental (---) y calculada (—) para el tiempo vs. la temperatura en corridas con poco contenido de carbón.

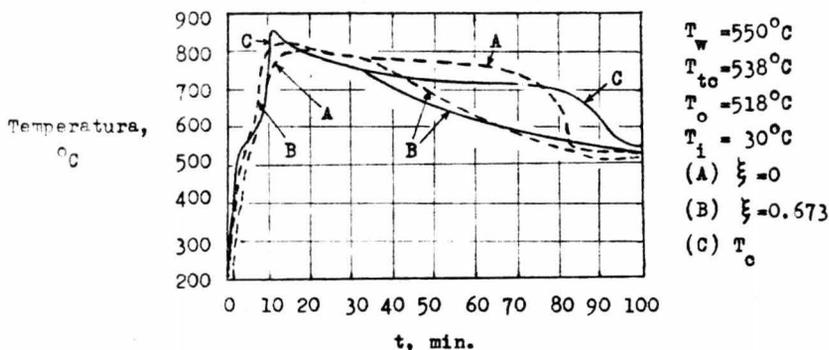


Fig. 78. Curvas experimental (---) y calculada (—) para el tiempo vs. la temperatura en corridas con alto contenido de carbón.

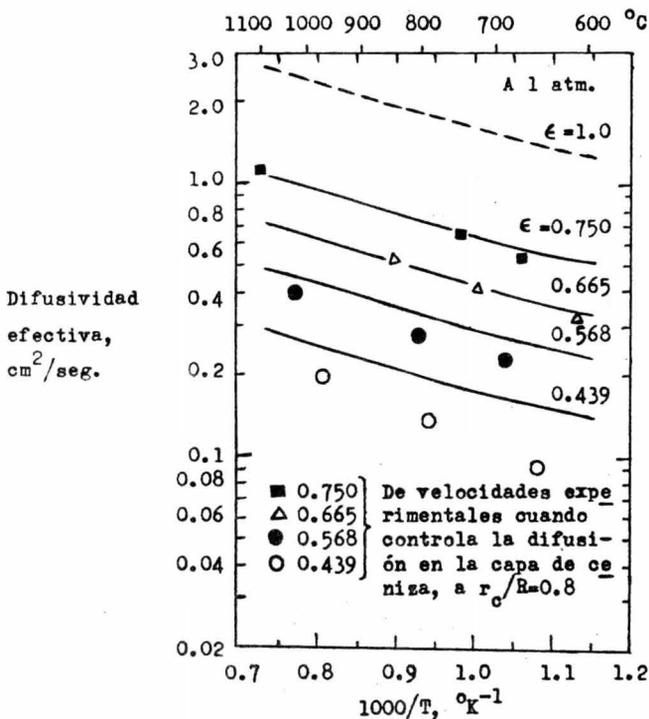


Fig. 79. Difusividades efectivas en la capa de ceniza de carbón refractario.

— Extrapolación de los valores medidos a 25°C, usando la dependencia de la temperatura de  $T^{1.69}$  (--- difusividad molecular).

usadas en los cálculos de las curvas teóricas en las figs. 75-78 se encuentran en la tabla 11.

La velocidad de oxidación del carbón depende grandemente sobre el tipo de carbón. La presencia de impurezas es sabido que afectan la velocidad de reacción, algunas veces incrementan la velocidad por órdenes de magnitud (4). Sin embargo, los valores reportados de energías de activación parecen ser bajos, dentro de un estrecho rango alrededor de 40 Kcal/g mol.

La constante de velocidad de reacción superficial  $k_s(T_0)$  fué considerada como un parámetro del modelo matemático para la reacción carbón-oxígeno, y los valores de  $k_s(T_0)$  para cada corrida se encuentran en la tabla 11. La energía de activación usada para ambas corridas fué de 37.5 Kcal/g mol.

Cuando la velocidad de reacción global es controlada por la difusión en la capa de ceniza, un valor preciso de  $D_{eA}$  puede ser usado en la simulación de cálculo del resultado experimental. Las correlaciones para la estimación de la difusividad efectiva no pueden ser usadas con razonable confianza porque la difusividad efectiva depende grandemente sobre las características de la estructura sólida tales como el tamaño de poro, porosidad y tortuosidad, etc.

La tabla 12 proporciona las difusividades efectivas medidas en términos de las relaciones de difusividades moleculares. Basadas sobre una contradifusión en un estado permanente no-equimolar para una mezcla binaria (105, 118), de concentraciones de  $O_2$  determinadas por un cromatografo de gases.

Para determinar si la difusión en la capa de ceniza era en la di-

Tabla 11. Condiciones de operación y propiedades físicas y químicas usadas en las figuras 75 - 78.

Contenido de carbón, % en peso	21.22	40.83
R, cm	1.210	1.230
Porosidad en la capa de ceniza, $\epsilon$	0.566	0.750
Densidad volumétrica en la capa de ceniza, gm/cm <sup>3</sup>	1.046	0.601
Porosidad de la partícula sin reaccionar, $\epsilon_0$	0.394	0.497
C <sub>So</sub> , g-mol carbón/cm <sup>3</sup>	0.0235	0.0345
C <sub>Ao</sub> , g-mol oxígeno/cm <sup>3</sup> a T <sub>o</sub>	3.41 x 10 <sup>-6</sup>	3.80 x 10 <sup>-6</sup>
Temperaturas, °K: T <sub>o</sub>	886	791
T <sub>tc</sub>	886	791
T <sub>w</sub>	930	823
D <sub>jA</sub> , cm <sup>2</sup> /seg a T <sub>o</sub>	1.11	0.916
D <sub>eA</sub> (T <sub>o</sub> ), cm <sup>2</sup> /seg	0.238	0.430
v, cm/seg	198.5	181.2
N <sub>Re</sub> , de la partícula	600	669
h <sub>C</sub> , cal/seg-cm <sup>2</sup> -°C	9.18 x 10 <sup>-4</sup>	8.78 x 10 <sup>-4</sup>
h <sub>R</sub> , cal/seg-cm <sup>2</sup> -°K <sup>4</sup>	8.94 x 10 <sup>-13</sup>	8.54 x 10 <sup>-13</sup>
k <sub>mA</sub> (T <sub>o</sub> ), cm/seg	6.94	5.94
k <sub>e</sub> , cal/seg-cm-°C	1.48 x 10 <sup>-3</sup>	7.10 x 10 <sup>-4</sup>
Coefficiente estequiométrico, a	0.83	0.75
C <sub>pe</sub> , cal/°C-cm <sup>3</sup> de la capa de ceniza	0.241	0.128
C <sub>pc</sub> , cal/°C-gm del núcleo	0.247	0.263
$\rho_c$ , gm/cm <sup>3</sup> del núcleo	1.327	1.016
E, kcal/g-mol	37.5	37.5
k <sub>g</sub> (T <sub>o</sub> ), cm/seg (m = 0, n = 1)	0.34	0.115

Tabla 12. Difusividad efectiva promedio medida a 25°C y 1 atm.

(D<sub>jA</sub> = 0.207 cm<sup>2</sup>/seg a 25°C)

Porosidad promedio	0.439	0.568	0.665	0.750
D <sub>eA</sub> /D <sub>fA</sub>	0.110	0.183	0.266	0.402
Número de mediciones	6	6	6	7
Desviación estandar, %	7.3	8.3	15.6	14.7

fusión Knudsen o en el régimen de difusión molecular, fué necesario en contrar un radio medio de poro de la capa de ceniza de arcilla refractaria. La tabla 13 dá las áreas de superficie de varias capas de ceniza típicas de arcilla refractaria medidas por el método de Brunauer-Emmett-Teller. El radio medio de poro, calculado del volumen de poro y del área de superficie por suposición de poros cilíndricos, se encuentran en la tabla 13. Las trayectorias libres medias calculadas de moléculas gaseosas (119) son del orden de  $2700 \text{ \AA}$  a las condiciones del reactor. Por comparación del radio medio de poro y de la trayectoria libre media se puede concluir que la difusión en la capa de ceniza teniendo una porosidad de 0.748 (41% de carbón) y  $\bar{r} = 3677 \text{ \AA}$  es por la difusión molecular. La difusión en la capa de ceniza con inferior porosidad ( $\epsilon = 0.442, 0.570, \text{ y } 0.665$ ) puede ser ligeramente afectada por la difusión Knudsen, especialmente a elevadas temperaturas del reactor.

Teniendo establecido que la difusión en la capa de ceniza es predominantemente en el régimen molecular, las difusividades efectivas a las condiciones del reactor pueden ser obtenidas por extrapolación de las medidas con valores de la temperatura ambiente, usando un factor dependiendo de la temperatura de  $T^{1.69}$  para la difusión molecular.

La fig. 79 demuestra las difusividades efectivas obtenidas por extrapolación de las medidas a temperatura ambiente (tabla 12).

En el orden a verificar que tal extrapolación fué válida, algunas difusividades efectivas fueron calculadas de las velocidades de reacción de corridas experimentales las cuales fueron controladas por la difusión en la capa de ceniza. Se usó la ecuación:

$$(CD_{eA}) \frac{dx_A}{dr} \Big|_{r=r_c} = - aC_{So} \frac{dr_c}{dt}$$

Tabla 13. Area superficial y radio medio de poro de la capa de ceniza de carbón refractario.

Porosidad $\epsilon$	0.442	0.570	0.665	0.748
Area superficial $S_g$ , $m^2/gm$	17.17	15.72	19.07	6.706
Densidad volumétrica $\rho_{vol}$ , $gm/cm^3$	1.345	1.037	0.806	0.607
Volumen de poro $V_g = \frac{\epsilon}{\rho_{vol}}$ , $cm^3/gm$	0.328	0.550	0.826	1.233
Radio medio de poro $\bar{r} = \frac{2V_g}{S_g}$ , $^{\circ}A$	382	700	866	3677

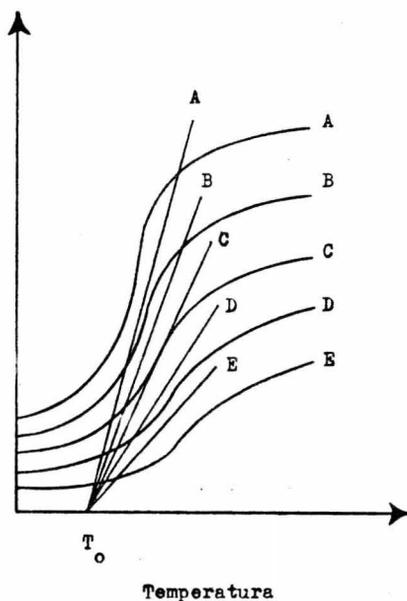


Fig. 80. Relación entre las curvas de generación de calor y pérdida de calor en una transición gradual de regímenes controlando la velocidad.

Trayectoria de la reacción:  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$

donde  $-C_{So} \frac{dr_c}{dt}$  es la velocidad de reacción, siendo utilizada la velocidad con  $\xi_c = 0.8$  ( $X = 0.488$ ). Las razones para seleccionar la velocidad con  $\xi_c = 0.8$  fueron para asegurar que la difusión en la capa de ceniza era controlada por la velocidad, siendo la capa de ceniza delgada lo suficiente para ser aproximada a una plancha. También, la temperatura de reacción  $T_c$  fué claramente constante para que el tiempo  $\xi_c = 0.8$  fuera alcanzado. Como la velocidad de flujo de aire fué alta para éstas corridas, la concentración del oxígeno con la superficie de la partícula puede ser aproximada por  $x_{Ao}$ . La concentración de oxígeno en la interfase de reacción fué despreciable ( $x_{Ac} = 0$ ). De esto,

$$-aC_{So} \frac{dr_c}{dt} \approx (CD_{eA}) \frac{x_{Ao}}{R - r_c}$$

$$D_{eA} \approx \frac{(0.2) RaR_g T \left( -C_{So} \frac{dr_c}{dt} \right)}{(0.2095) P} \quad (212)$$

Siendo utilizado un promedio aritmético de  $(T_s + T_c)/2$ , donde  $T_s$  fué aproximada por  $T_{tc}$ . Los resultados están dibujados en la fig. 79, como puntos datos.

Se observa que los puntos datos están de acuerdo con los valores extrapolados cuando las porosidades son altas. Los valores extrapolados tienden a ser elevados para porosidades pequeñas. Esto puede ser debido al efecto de la difusión Knudsen. También, los puntos datos a temperaturas bajas (alrededor de  $650^\circ\text{C}$ ) tienden a ser ligeramente bajos, resultando una pendiente un poco superior a las líneas extrapoladas. Probablemente sea debido a la suposición de  $x_{Ac} = 0$ , mientras que en la

realidad no puede ser cero, si bien pequeña, a baja temperatura.

La conformidad entre la difusividad efectiva, obtenida de la velocidad de reacción y la ec. (212), y aquella extrapolada de la medida real es la evidencia directa de que el modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose es válido para el sistema de reacción siendo considerado, cuando la difusión en la capa de ceniza está controlando la velocidad.

Los valores de  $D_{eA}(T_0)$  dados en la tabla 11 fueron obtenidos por extrapolación de los valores medidos a temperatura ambiente (fig. 79).

Todas las corridas experimentales conducidas a la temperatura del reactor ( $T_{tc}$ ) igual a/o superior a  $800^{\circ}\text{K}$  producen interfase de reacción cortante. Alrededor de  $755^{\circ}\text{K}$  o menos, comienza la partícula a demostrar una zona de reacción tipo. Las dos corridas típicas demuestran de la fig. 75 a la 78 que siguen fenómenos del tipo del núcleo sin reaccionar contrayéndose demostrado en la fig. 74.

La fig. 75 demuestra que las curvas  $t-X$  calculada y experimental están de acuerdo cuando el contenido de carbón de la partícula sólida es menor que el 21% (ver tabla 11, corrida con poco contenido de carbón). Sin embargo, las dos curvas se desvían significativamente una de la otra cuando el contenido de carbón es mayor al 41%. En general, la desviación es mucho mayor durante la etapa inicial de la reacción.

Esta desviación es debida a la suposición de que la temperatura dentro del núcleo sin reaccionar es uniforme e igual a la temperatura de reacción  $T_c$  a cualquier tiempo. La suposición es válida cuando la difusividad térmica del núcleo sin reaccionar es muy grande, o cuando la temperatura de la partícula no presente mucho cambio con el tiempo.

Como el núcleo sin reaccionar no puede tener una difusividad térmica - muy grande y la temperatura inicial de la partícula es menor que la -- temperatura ambiente, el calor de reacción generado durante el período inicial creará un mayor gradiente de temperatura dentro de la partícula. Por lo tanto, la conversión actual durante la etapa inicial será - más segura que la calculada. Cuando la temperatura en el centro de la partícula alcanza la temperatura de reacción la suposición es válida.

La discrepancia entre las temperaturas de reacción reales y calculadas puede ser muy reducida, no obstante, por precalentamiento de la partícula sólida en un gas inerte a la temperatura del reactor antes - de entrar al reactor. Esto evitará el elevado gradiente de temperatura dentro de la partícula durante la etapa inicial.

La fig. 76 demuestra la variación de la velocidad de reacción superficial con la conversión fraccionaria del carbón, suponiendo la reacción del tipo del núcleo sin reaccionar. Se observa que el análisis de la transferencia de calor en el estado no-permanente describe los - resultados experimentales mucho mejor que el análisis en el estado pseudo-permanente. Además, debido a la suposición de la temperatura uniforme dentro del núcleo sin reaccionar, las velocidades calculadas -- (análisis en el estado no-permanente) son inferiores a los valores experimentales durante el período inicial de reacción. La diferencia es más pronunciada para la partícula con un alto contenido de carbón debido a la mayor cantidad de calor generado, produciendo un gradiente corriente de temperatura.

La fig. 76 demuestra que la inestabilidad transitoria ocurrida - en la conversión sólida es de casi 95% para corridas con alto conteni-

do de carbón. La transición fué gradual desde el régimen controlado — por la difusión al régimen controlado por la reacción química.

Existe una inestabilidad en la reacción, como se demuestra en la fig. 76 para 40.83% de carbón. Este tipo de inestabilidad ocurre cuando las posiciones relativas de las curvas de pérdida y generación de calor son tales que sólo un punto de cruzamiento es posible (121), como se demuestra esquemáticamente en la fig. 80. Esto ocurre usualmente cuando la línea de pérdida de calor tiene mayor pendiente (mayor velocidad de pérdida de calor). Cuando el punto de cruzamiento cambia desde el régimen de difusión al régimen cinético durante el curso de la reacción como lo demuestra la trayectoria  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$  en la fig. 80, la extinción es gradual en el sentido que el punto de cruzamiento se mueve hacia abajo a lo largo de la curva en forma de " S " y no hace cambio bruscamente como en el caso de la transición repentina. En cualquier tiempo durante la transición gradual, las siguientes condiciones son satisfechas en el punto de cruzamiento:

$$Q_{\text{generada}} = Q_{\text{perdida}}$$

$$\frac{Q_{\text{generada}}}{T_c} < \frac{Q_{\text{perdida}}}{T_c}$$

La combustión de una esfera de arcilla de carbón combustible fué explicable por el modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose a — temperaturas del reactor de 800°K ó mayores cuando la difusión en la — capa de ceniza estaba controlando la velocidad. Aunque la porosidad — del núcleo sin reaccionar fué claramente grande ( $\epsilon_0 = 0.40 - 0.50$ ), el — modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose describió el sistema de

reacción adecuado cuando la difusión en la capa de ceniza controlaba la velocidad global. Cuando ocurre una extinción gradual el modelo no aplicable después de la extinción.

La suposición del estado pseudo-permanente para la transferencia de calor y la suposición de que el núcleo sin reaccionar tiene temperatura uniforme son razonables cuando el núcleo sin reaccionar y la capa de producto tienen altas difusividades térmicas. De otro modo, la desviación significativa entre la predicción y el funcionamiento actual - resultará durante el período inicial y durante la transición del régimen controlando la velocidad. Esto es cierto especialmente cuando la velocidad de generación de calor es elevada como observamos en la partícula con alto contenido de carbón. La desviación durante el período inicial puede ser especialmente evitada, no obstante, por precalentamiento de la partícula en una atmósfera inerte antes de entrar al reactor. La medida de la difusividad efectiva directamente concuerda razonablemente con aquella calculada por el modelo. El modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose debe de ser usado con precaución durante el período inicial y durante la transición del régimen controlando la velocidad .

VI. FACTORES A CONSIDERAR EN LA APLICACION DE LOS MODELOS AL CALCULO DE EQUIPO DE REACCION DESDE EL PUNTO DE VISTA DE LA INGENIERIA QUIMICA

Uno de los modelos llamado el modelo de la burbuja compuesta para la reacción de un lecho fluidizado fué usado para la predicción de la conversión de reacciones no-catalíticas. Este modelo no necesita ajustar parámetros físicos para ser evaluado. La predicción de las conversiones usando éste modelo están razonablemente de acuerdo con la mayor parte del funcionamiento del lecho experimental fluidizado incluyendo las selectividades de la reacción (127).

Muchos modelos reportados en la literatura están basados sobre el comportamiento físico de las burbujas (25,114,128-130). Los factores físicos más importantes de estos modelos son el diámetro de burbuja y la velocidad de flujo transversal. Cuando la velocidad de reacción es rápida, el diámetro de burbuja y la velocidad de flujo transversal — afectan en gran parte la conversión calculada.

En algunos de estos modelos, tales como el de Orcutt (128), y el modelo de burbuja de Kunii (114), el diámetro equivalente de las burbujas el cual es un parámetro ajustable es necesario. Otros modelos (25, 129,130) consideran el crecimiento de la burbuja en el lecho.

La mayor diferencia entre los modelos de diámetro equivalente de burbuja y los modelos del crecimiento de la burbuja es el perfil de la concentración gaseosa en el lecho. Los perfiles calculados para los modelos del crecimiento de la burbuja son aproximadamente independientes de la altura inicial del lecho porque los perfiles del tamaño de la burbuja a lo largo de la altura desde la base son independientes de la

altura inicial del lecho. Sin embargo, los perfiles de concentración basados sobre los modelos de diámetro equivalente son afectados en gran parte por la altura inicial del lecho conforme el diámetro equivalente de burbuja cambia con la altura del lecho.

Cuando partículas ultra finas ( $d_p < 60 \mu$ ) son fluidizadas, el tamaño de la burbuja no puede ser evaluado correctamente. El tamaño de la burbuja es probablemente controlado por el máximo tamaño estable de la burbuja; sin embargo, muchos investigadores observaron burbujas mucho mayores que las calculadas por la ecuación propuesta por Harrison (131).

#### VI.1. FACTORES IMPORTANTES QUE DETERMINAN EL TAMAÑO DE UN RECIPIENTE DE LECHO FLUIDIZADO

El diámetro del lecho es determinado por la velocidad superficial del lecho. En lechos grandes, al igual que con catalizadores con finos de 50 micrones, uno operará con velocidades claramente elevadas, es decir de 2 ft./seg., para conservar el lecho con buen movimiento. Si la velocidad es demasiado baja, uno descubre que ciertas partes del lecho podrían ser inactivas, es decir, menos expuestas a la corriente gaseosa o casi igual a la defluidización cerca de la malla.

La altura del lecho es generalmente dada por los datos de la planta piloto demostrando la conversión vs. la altura del lecho (se aplica un factor de seguridad cuando vamos desde una planta piloto a una comercial). Si la reacción es muy exotérmica, la altura del lecho, exacta para acomodar el volumen de los tubos de enfriamiento, puede ser ex

tendida más allá de la que se requerirá para la conversión. En este caso, la temperatura en la zona de la malla puede ser 10°F. ó más, arriba de la temperatura en la cubierta del lecho. Esto realmente dificulta el juego del perfil de conversión y del perfil de enfriamiento en el lecho. Sin embargo, éste juego es muy conveniente si uno puede juntar la suficiente superficie de transferencia de calor. Realmente, si el lecho es mucho mayor que la altura requerida para la conversión, entonces las inconvenientes reacciones secundarias pueden tomar lugar en ésta altura extra del lecho, dependiendo sobre la complejidad de la reacción usada. Frecuentemente el problema es que uno no puede juntar la suficiente superficie de transferencia de calor dentro del reactor.

#### VI.2. FACTORES DE INESTABILIDAD GEOMETRICA EN LAS REACCIONES SOLIDO-GAS

La inestabilidad geométrica en las reacciones isotérmicas sólido-gas es un concepto expuesto por Ishida y Wen (80), y por Beveridge y Goldie (85). La referida inestabilidad es una deformación espontánea de la interfase de reacción separando el sólido que ha reaccionado y él sin reaccionar en una reacción avanzando conforme al modelo del núcleo contrayéndose. Semejante inestabilidad es fácilmente comprensible para el caso de reacciones exotérmicas y, en realidad, han sido observadas experimentalmente por Cannon y Denbigh (86). La inestabilidad geométrica de reacciones isotérmicas, sin embargo, es menos obvia. Ishida, ha afirmado que la inestabilidad geométrica en una reacción isotérmica de partículas esféricas surgió del hecho que bajo ciertas

condiciones el factor de efectividad para la reacción incrementó a medida que la reacción avanzó (es decir, conforme el núcleo sin reaccionar se contrae). El factor de efectividad fué calculado suponiendo un núcleo esférico (indeformable). Beveridge empleó un razonamiento similar y calculó que la inestabilidad geométrica sucederá para

$$\left(1 - \frac{D_e}{Rk}\right) (r_c / R) < 0.5$$

El concepto de la inestabilidad geométrica fué estudiado subsecuentemente por Nelson (123) quién pretendió que los cálculos basados sobre la suposición de un núcleo esférico en contracción fuesen inapropiados para describir la inestabilidad de la forma esférica. Nelson presentó un análisis de perturbación el cual indicó que un núcleo esférico en contracción en realidad sería estable.

Ishida y colaboradores (124) defendieron su concepto y dudaron — del análisis de perturbación de Nelson. Sus evidencias experimentales (una fotografía de esferas parcialmente oxidadas y seccionadas conteniendo carbón) no son estrictamente apropiadas para el objetivo de reacciones isotérmicas.

La siguiente es una tentativa para resolver éste conflicto por la solución numérica de las ecuaciones para la reacción de una pastilla — esférica en donde el núcleo contrayéndose es deformado alejándose de — una forma esférica.

En forma adimensional éstas ecuaciones son: (haciendo las suposiciones usuales de la difusividad constante y del estado pseudo-permanente)

$$\nabla^2 \gamma = 0 \text{ dentro de la capa reaccionando} \quad (213)$$

$$\gamma = 0 \text{ dentro del sólido sin reaccionar} \quad (214)$$

$$\gamma = 1 \text{ con } \rho = 1 \quad (215)$$

y

gradiente normal de  $\gamma = k\gamma$  en la interfase de reacción por suponer -  
una reacción irreversible de primer orden.

$$(216)$$

Por consideración a la simplicidad del cálculo sólo las interfa-  
ses de reacción con simetría cilíndrica fueron consideradas. De acuer-  
do al análisis de Ishida, y de Beveridge, la perturbación de las inter-  
fases en una forma simétrica cilíndrica demostrará inestabilidad así -  
como aquellas perturbaciones en una forma completamente asimétrica.

La ec. (213) fué rearrreglada en la forma de la aproximación usual  
de cinco puntos para la segunda derivada con  $\rho_i, \theta_i$

$$i = 1, 2, \dots, I, \left[ \rho_I = 1, \rho_i - \rho_{i-1} = 1/(I - 1) \right]$$

$$j = 1, 2, \dots, J, \left[ \theta_J = \pi, \theta_j - \theta_{j-1} = \pi / (J - 1) \right]$$

Valores de cero fueron asignados a los coeficientes de los puntos de -  
la red colocados dentro del sólido sin reaccionar en ésta aproximación  
de diferencias finitas, de éste modo solucionandose automáticamente.

La condición

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \theta} = 0 \text{ en el eje de simetría}$$

fué impuesta usando una aproximación de tres puntos en el orden a evi-  
tar cálculos superfluos.

Los cálculos fueron también hechos más simples por consideración  
sólo de interfases de reacción las cuales pasan a través de los puntos  
de la red y los cuales hicieron así ángulos de  $90^\circ$ , ó  $0^\circ$  con el radio

local. La aproximación de tres puntos fué usada para el gradiente normal de la interfase de reacción.

Las ecuaciones de diferencias finitas fueron resueltas por la técnica de sobre espaciamento sucesivo (125) usando un parámetro convergente de 1.8 el cual lleva a una buena convergencia para  $I = 17$ ,  $J = 17$  en algunas pruebas preliminares. Un cambio a  $I = 33$ ,  $J = 33$  lleva a un cambio no significativo en un caso típico. Los cálculos para el caso de una interfase esférica fueron comprobados contra las soluciones analíticas establecidas; el valor numérico para la concentración de la interfase fué dentro del 2% del uno analítico para un valor típico de  $k$  y de la extensión de la reacción.

La fig. 81 ilustra el campo de la concentración calculado para una interfase de reacción ligeramente dentada. Claramente la concentración del reactivo gaseoso en la superficie dentada es más baja que la porción mayor de la interfase de reacción. En otras palabras, la velocidad dentro de la parte de la figura dentada será inferior que aquella sobre la mayor porción de la interfase a la cual consecuentemente alcanzará. Muchos otros casos de menores partes dentadas (localizadas) fueron probados, reunidos todos los criterios de inestabilidad de Beve ridge y Goldie. El caso no fué condición necesaria por la inestabilidad (mayor concentración en la interfase dentada) encontrada. Se concluye que Nelson estuvo correcto en no reconocer la posibilidad de inestabilidad geométrica en reacciones isotérmicas.

Sin embargo, un resultado interesante es calculado para las interfases de reacción las cuales son burdamente diferentes de una forma esférica. Semejante interfase y el campo de la concentración están ilus-

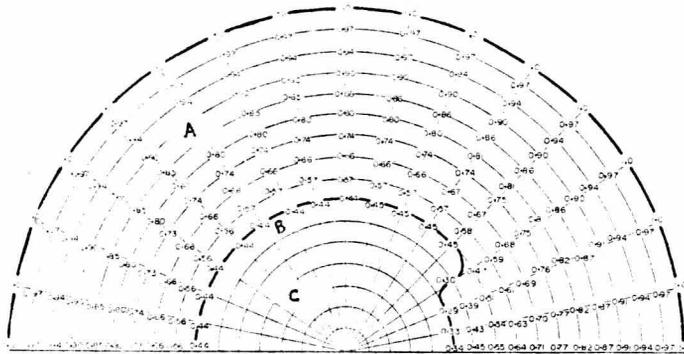


Fig. 81. Campo de la concentración para una perturbación localizada de la interfase de reacción,  $k = 5$ .

- (A). sólido reaccionando
- (B). interfase de reacción
- (C). sólido sin reaccionar.

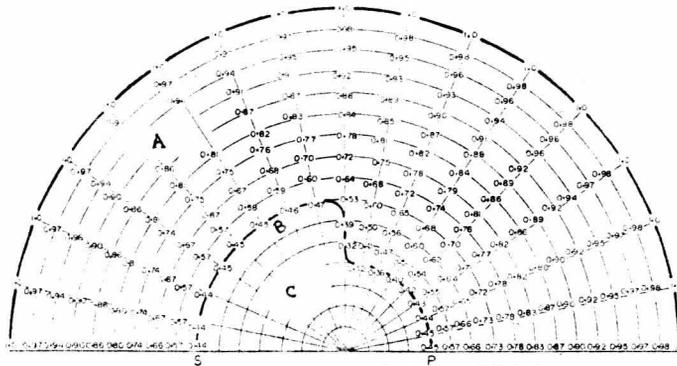


Fig. 82. Campo de la concentración para una deformación burda de la interfase de reacción,  $k = 5$ .

- (A). sólido reaccionando
- (B). interfase de reacción
- (C). sólido sin reaccionar.

trados en la fig. 82. La concentración en el punto P dentro de la parte de la figura dentada (la cual ahora se extiende sobre la mitad de la pastilla) es aproximadamente la misma que en el punto S. La explicación es que el campo de la concentración en la vecindad de los puntos P y S es sólo poco afectada por la no-esfericidad próxima a  $\theta = \pi/2$ . Consecuentemente los análisis de Ishida, y de Beveridge son cualitativamente correctos. Se supone que para semejantes deformaciones burdas (tales como las que podrían ser producidas por un vacío en el reactante sólido) la interfase no podría recobrar ésta esfericidad antes del final de la reacción.

### VI.3. PRECISION DE LAS APROXIMACIONES EN EL ESTADO PSEUDO-PERMANENTE

Para indagar la precisión de la aproximación del estado pseudo-permanente, debemos resolver analíticamente una ecuación del estado —no-permanente para una plancha infinita y comparar el resultado con —aquel obtenido de la aproximación del estado pseudo-permanente. Podemos entonces seleccionar un rango de parámetros y condiciones bajo las cuales una estrecha aproximación es posible.

Transferencia de masa. Consideramos un caso en el cual una reacción química infinitamente rápida toma lugar de acuerdo a la ecuación sobre una superficie sólida la cual se mueve hacia el interior conforme la reacción progresa dejando una capa de ceniza porosa inerte.



Para una plancha infinita, la ecuación de balance de materia puede ser escrita como

$$\epsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{eA} \left( \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) \quad 0 < z < S(t)$$

Las condiciones a la frontera son:

$$\left. \begin{array}{l} C_A = C_{A0} \quad \text{a} \quad z = 0 \\ C_A = 0 \\ -D_{eA} \left( \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) = aC_{S0} \left( \frac{dS}{dt} \right) \end{array} \right\} \quad \text{a} \quad z = S(t)$$

y

$$S = 0 \quad \text{a} \quad t = 0$$

donde  $C_{S0}$  es la concentración molar del reactante sólido y  $S$  es la posición de la interfase en movimiento como demostramos en la fig. 83.

(A) Solución en el estado pseudo-permanente. Primero obtenemos la aproximación en el estado pseudo-permanente por permitir que

$$\epsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} = 0, \quad \text{entonces} \quad \frac{d^2 C_A}{dz^2} = 0$$

Así,

$$C_A = C_{A0} \left( 1 - \frac{z}{S} \right)$$

De las condiciones a la frontera, obtenemos

$$\frac{C_{A0} D_{eA}}{a C_{S0}} \int_0^t dt = \int_0^S S dz$$

o

$$S(t) = \sqrt{\frac{2C_{A0} D_{eA} t}{a C_{S0}}} = 2 \zeta \sqrt{D_{eA} t}$$

donde  $\zeta = \sqrt{C_{A0} / 2 a C_{S0}}$  y  $C_A = C_{A0} \left( 1 - \sqrt{\frac{a C_{S0}}{2 C_{A0} D_{eA} t}} z \right)$

(B) Solución en el estado no-permanente. Una solución particular del tipo

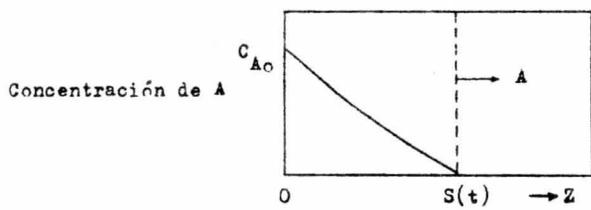


Fig. 83. Perfil de concentración y movimiento en la frontera para una reacción química infinitamente rápida.

(A) movimiento

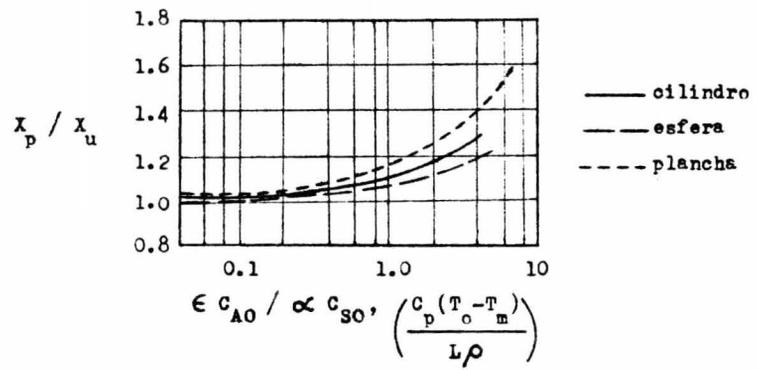


Fig. 84. La relación de conversiones para el estado pseudo-permanente,  $X_p$ , y el estado no-permanente,  $X_u$ , como una función de  $E C_{A0} / a C_{SO}$  ó  $C_p (T_o - T_m) / L \rho$  indicando la precisión de la aproximación del estado pseudo-permanente.

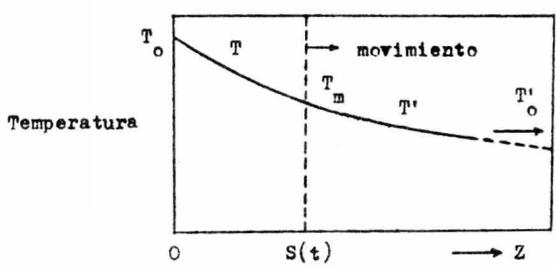


Fig. 85. Perfil de la temperatura y movimiento en la frontera para la fundición del sólido en el problema de transferencia de calor.

$$C_A = \alpha + \beta \operatorname{erf} (z/2 \sqrt{D_{eA} t/\epsilon})$$

satisface la ecuación básica y las condiciones a la frontera.

$$\alpha = C_{Ao}, \quad \beta = -C_{Ao} / \operatorname{erf} (s/2 \sqrt{D_{eA} t/\epsilon})$$

De aquí,

$$C_A = C_{Ao} \left[ 1 - \frac{\operatorname{erf} (z/2 \sqrt{D_{eA} t/\epsilon})}{\operatorname{erf} (s/2 \sqrt{D_{eA} t/\epsilon})} \right]$$

Como,

$$\left( \frac{\partial C_A}{\partial z} \right)_{z=s} = \frac{-C_{Ao} \exp \left( -\frac{s^2 \epsilon}{4 D_{eA} t} \right)}{(\sqrt{\pi} \sqrt{D_{eA} t/\epsilon}) \operatorname{erf} [s/2 \sqrt{D_{eA} t/\epsilon}]} = \frac{-a C_{So}}{D_{eA}} \left( \frac{ds}{dt} \right)$$

y permitiendo

$$s = 2 \lambda \sqrt{D_{eA} t/\epsilon}, \quad \text{entonces} \quad \frac{ds}{dt} = \frac{\lambda D_{eA}}{\sqrt{D_{eA} \epsilon t}}, \quad \text{obtenemos}$$

$$\frac{C_{Ao} \epsilon}{a C_{So}} = \sqrt{\pi} \lambda e^{\lambda^2} \operatorname{erf} \lambda$$

donde  $\lambda$  es la raíz de la ecuación anterior. La solución ahora es

$$C_A = C_{Ao} \left[ 1 - \frac{\operatorname{erf} (z/2 \sqrt{D_{eA} t/\epsilon})}{\operatorname{erf} \lambda} \right]$$

Al comparar las dos soluciones anteriores, desarrollamos la función error como

$$\operatorname{erf} \lambda = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\lambda^2} \left( \lambda + \frac{2}{3} \lambda^3 + \frac{4}{15} \lambda^5 + \dots \right)$$

Así,

$$\frac{C_{Ao} \epsilon}{a C_{So}} = 2 \lambda \left( \lambda + \frac{2}{3} \lambda^3 + \frac{4}{15} \lambda^5 + \dots \right)$$

Si  $\lambda \ll 1$ , entonces  $\lambda \approx \sqrt{C_{Ao} \epsilon / 2 a C_{So}}$  y  $S(t) = \sqrt{2 C_{Ao} D_{eA} t / a C_{So}}$

la cual es idéntica a la expresión para  $S(t)$  obtenida usando la aproximación del estado pseudo-permanente. Esto indica que la solución en el

estado pseudo-permanente es una buena aproximación en tanto que  $(C_{A_0} \epsilon / aC_{S_0})$  sea pequeña. En la fig. 84,  $X_p / X_u (= S_p / S_u)$  -la relación de conversión del reactante sólido,  $X_p$  (ó  $S_p$ ), de la solución del estado pseudo-permanente a la conversión sólida  $X_u$  (ó  $S_u$ ) de la solución en - el estado no-permanente para una plancha infinita -está dibujado contra  $(C_{A_0} \epsilon / aC_{S_0})$  indicando la magnitud del error implicado a medida -- que el valor de  $(C_{A_0} \epsilon / aC_{S_0})$  es variado. Para la mayoría de los sistemas de reacción sólido-gas, los valores de  $(C_{A_0} \epsilon / aC_{S_0})$  son relativamente pequeños, en el orden de 0.001, excepto para sistemas con presio- nes extremadamente altas y concentración del reactante sólido muy baja. Por lo tanto, la aproximación del estado pseudo-permanente es usualmen- te lo suficiente precisa para sistemas sólido-gas. Pero esto no es en el caso de sistemas de reacción sólido-líquido. En muchos casos, los - valores de  $(C_{A_0} \epsilon / aC_{S_0})$  pueden llegar a ser mayores que 0.1 y, como se indica en la fig. 84, el error puede llegar a ser excesivo.

Transferencia de calor. En ésta sección sólo nos interesamos por reacciones isotérmicas a causa de la semejanza y la conveniencia, exa- minando las siguientes condiciones bajo las cuales la aproximación del estado pseudo-permanente es válida para los problemas de transferencia de calor involucrando movimientos en la frontera.

Consideramos el caso del sólido sublimándose o bien fundiéndose - con movimiento en la frontera,  $S(t)$ , a una temperatura fija,  $T_m$ , de- jando una capa de sólido poroso como se demuestra en la fig. 85.

El balance de calor en la fase sólida porosa llenada con fluido - puede ser escrito como

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} \right)$$

donde  $\alpha = k_e / C_p$  es la difusividad térmica y  $k_e$  y  $C_p$  son la conductividad térmica efectiva y la capacidad calorífica volumétrica del sólido poroso y sistemas fluidos, respectivamente. Las condiciones a la frontera son:

$$\begin{aligned} T &= T_o & \text{a} & \quad Z = 0 \\ T &= T_m & \text{a} & \quad Z = S(t) \end{aligned}$$

El balance de calor para la fase sólida no fundida es

$$\frac{\partial T'}{\partial t} = \alpha \left( \frac{\partial^2 T'}{\partial Z^2} \right) \quad S(t) < Z < \infty$$

Las condiciones a la frontera son:

$$\begin{aligned} T' &= T_m & \text{a} & \quad Z = S(t) \\ \frac{\partial T'}{\partial Z} &= 0, \quad (T' = T_o) & \text{a} & \quad Z = \infty \end{aligned}$$

El balance de calor con movimientos en la frontera  $Z = S(t)$ :

$$-k_e \left( \frac{\partial T}{\partial Z} \right) = L \rho \left( \frac{dS}{dt} \right) - k'_e \left( \frac{\partial T'}{\partial Z} \right)$$

Donde  $L$  es el calor latente de fusión o de sublimación y  $\rho$  es la densidad de la masa del sólido.

(A) Solución en el estado pseudo-permanente:

$$\frac{d^2 T}{dZ^2} = 0, \quad T = T_o + (T_m - T_o) \frac{Z}{S}$$

$$\frac{d^2 T'}{dZ^2} = 0, \quad T' = T_m$$

y

$$-k_e \left. \frac{dT}{dZ} \right|_{Z=S} = L \rho \frac{dS}{dt}$$

$$\frac{k_e}{L\rho} (T_m - T_o) \int_0^t dt = \int_0^s S ds$$

En consecuencia, 
$$s = \sqrt{\frac{2k_e(T_o - T_m)t}{L\rho}} = 2\zeta\sqrt{\alpha t}$$

Donde 
$$\zeta = \sqrt{k_e(T_o - T_m)/2\alpha L\rho}$$

(B) Solución en el estado no-permanente:

$$T = T_o - (T_o - T_m) \frac{\operatorname{erf}(z/2\sqrt{\alpha t})}{\operatorname{erf}(s/2\sqrt{\alpha t})} \quad 0 < z < s(t)$$

y 
$$T' = T'_o + (T_m - T'_o) \frac{\operatorname{erfc}(z/2\sqrt{\alpha' t})}{\operatorname{erfc}(s/2\sqrt{\alpha' t})}$$

$$s(t) < z < \infty \quad (\operatorname{erfc} X = 1 - \operatorname{erf} X)$$

Así, la ecuación de balance de calor a  $Z = S(t)$  llega a ser:

$$\frac{k_e(T_o - T_m) \exp(-s^2/4\alpha t)}{\sqrt{\pi} \sqrt{\alpha t} \operatorname{erf}(s/2\sqrt{\alpha t})} = L\rho \frac{ds}{dt} + \frac{k'_e(T_m - T'_o) \exp(-s^2/4\alpha' t)}{\sqrt{\pi} \sqrt{\alpha' t} \operatorname{erf}(s/2\sqrt{\alpha' t})}$$

Dejemos que

$$\lambda = \frac{s}{2\sqrt{\alpha t}} \quad \text{y} \quad \lambda' = \frac{s}{2\sqrt{\alpha' t}}$$

Entonces 
$$\frac{ds}{dt} = \frac{\alpha\lambda}{\sqrt{\alpha t}} \quad \text{y} \quad \frac{\lambda}{\lambda'} = \sqrt{\frac{\alpha'}{\alpha}}$$

Substituyendo  $\lambda$ ,  $\lambda'$ , y  $ds/dt$  dentro de la ecuación de balance de calor anterior y re-arreglandola, obtenemos

$$\frac{k_e(T_o - T_m)}{\operatorname{erf} \lambda} = \sqrt{\pi} L\rho\alpha\lambda e^{\lambda^2} + \frac{k'_e\sqrt{\frac{\alpha}{\alpha'}}(T_m - T'_o) \exp\left[\left(1 - \frac{\alpha}{\alpha'}\right)\lambda^2\right]}{\operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{\alpha}{\alpha'}}\lambda\right)}$$

Observando que  $\lambda$  es la raíz de ésta ecuación, podemos volver a escribir las ecuaciones para  $T$ ,  $T'$ , y  $S(t)$  como

$$T = T_o - (T_o - T_m) \frac{\operatorname{erf}(z/2 \sqrt{\alpha t})}{\operatorname{erf} \lambda} \quad 0 < z < s(t)$$

$$T' = T'_o + (T_m - T'_o) \frac{\operatorname{erfc}(z/2 \sqrt{\alpha' t})}{\operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\alpha}{\alpha'}} \lambda\right)} \quad s(t) < z < \infty$$

y 
$$s(t) = 2 \lambda \sqrt{\alpha t}$$

Al comparar las dos soluciones, tenemos que dejar a  $T'_o = T_m$  por que la solución en el estado pseudo-permanente debe de ser obtenida bajo la condición de  $T' = T'_o = T_m$ . Así, llega a ser la raíz de la ecuación

$$\frac{k_e(T_o - T_m)}{L\rho\alpha} = \sqrt{\pi} \lambda e^{\lambda^2} \operatorname{erf} \lambda = 2 \lambda \left( \lambda + \frac{2}{3} \lambda^3 + \frac{4}{15} \lambda^5 + \dots \right)$$

Si  $\lambda \ll 1$ ,

$$\lambda \cong \sqrt{\frac{k_e(T_o - T_m)}{2L\rho\alpha}}$$

y 
$$s(t) = 2 \lambda \sqrt{\alpha t} \cong \sqrt{\frac{2k_e(T_o - T_m)t}{L\rho}}$$

la cual es la misma solución del estado pseudo-permanente. El error involucrado en el uso de la aproximación del estado pseudo-permanente — puede ser obtenido de la fig. 84 para la transferencia de masa por — sustitución de  $(C_{Ao} \epsilon / a C_{So})$  por  $k_e(T_o - T_m)/L\rho\alpha$ . Además para sistemas sólido-gas, los valores de  $k_e(T_o - T_m)/L\rho\alpha$  son usualmente bastante pequeños y la solución en el estado pseudo-permanente es una buena aproximación. Por otro lado, para sistemas sólido-líquido, la aproximación puede ser un poco inexacta. Por ejemplo el valor de  $k_e(T_o - T_m)/L\rho\alpha$  para hielo fundido es aproximadamente 0.1 el cual puede ser

demasiado grande para una buena aproximación.

Aunque la comparación demostrada anteriormente está basada sobre una plancha infinita, un criterio similar puede ser usado para obtener la de otras geometrías sólidas tales como esferas, cilindros, etc. Las curvas para esferas y cilindros, las cuales son obtenidas por soluciones numéricas, son también proporcionadas en la fig. 84. Las conversiones demostradas son  $X = 1 - (r_0/R)^3$  y  $X = 1 - (r_0/R)^2$  para esferas y cilindros, respectivamente.

Al ser comparados los análisis del estado pseudo-permanente y del estado no-permanente, se demostró que la aproximación del estado pseudo-permanente puede llegar a ser del todo inadecuada para procesos de transferencia de calor. La aproximación llega a ser particularmente mala cuando la capacidad calorífica de el sólido y el gradiente de temperatura son grandes.

Cuando la capacidad calorífica del sólido es lo suficientemente pequeña, la aproximación del estado pseudo-permanente de la distribución de la temperatura dentro de la capa de producto es válida.

## VII. RECOMENDACIONES PARA OBTENER RESULTADOS PREDECIBLES

No hay razón para esperar que las cinéticas de las reacciones de un reactor de lecho fluidizado puedan ser formuladas con buen éxito a partir de cinéticas de reacciones diferenciales obtenidas por un sólido expuesto a un gas teniendo una composición y temperatura constante en un tiempo determinado, tan sólo pueden jugar un papel útil en la formación de las cinéticas de reacciones de lechos fluidizados, al revelar algunas veces un proceso oportuno el cual no está contenido en los datos de las velocidades diferenciales ordinarias.

El modelo de burbuja compuesto, fué aplicado al fenómeno del mezclado de sólidos en un lecho fluidizado, representado por dos contribuciones: (a) El mezclado debido al movimiento de pulsación de los sólidos y (b) al mezclado causado por la densa circulación de sólidos. El primer término es introducido al modelo como la longitud de mezclado  $L$  al haber considerado que el lecho fluidizado está compuesto de una serie de compartimientos completamente mezclados con anterioridad y a la posterior transferencia de sólidos.

Para el mezclado de sólidos en operaciones con estado permanente, el modelo es casi equivalente al modelo de dispersión, porque el coeficiente de dispersión y la longitud de mezclado pueden entonces ser calculados como una función de las propiedades del flujo de sólidos. Cuando la longitud de mezclado  $L$  es más pequeña que la longitud de mezclado mínimo  $L_m$  correspondiente a la densa circulación de sólidos, sólo el mezclado por densa circulación es significativo. Pero cuando  $L$  es mayor que  $L_m$ , ambos mezclados son de consideración.

Si la interfase cortante o el modelo del núcleo sin reaccionar — son usados para estudiar las energías de activación o la estequiometría de una reacción sólido-gas, existe el peligro de que los resultados experimentales sean mal interpretados, lo cual se evita mediante la interposición de una zona de reacción de estrecho pero definido espesor sobre el núcleo sin reaccionar y la capa de producto. Demostrando que la velocidad de reacción es en general, una función del espesor de la zona de reacción.

La difusividad efectiva de pastillas con igual porosidad pero con diferente naturaleza no es la misma. Las pastillas formadas de polvos por compresión tienen una difusividad efectiva inferior que aquellas — pastillas de igual porosidad pero formadas durante la reacción.

Se estableció que la radiación puede ser significativa para temperaturas de pared superiores alrededor de  $1000^{\circ}\text{C}$ , en particular para tiempos de residencia de partículas pequeñas y grandes.

El modelo de placas paralelas fué sugerido para describir las — reacciones no-catalíticas sólido-gas, basandonos en la relación explícita del progreso de la reacción a la porosidad de la matriz sólida, — las difusividades en el poro y en la ceniza, las concentraciones de reactivos en las fases gaseosa y sólida, así como en la constante de velocidad de reacción.

El modelo estructural general fué desarrollado para la descripción de las reacciones no-catalíticas sólido-gas, tomando en cuenta pastillas esféricas y placas planas, artificiales de granos semejantes a esferas o placas planas.

Se obtuvo la solución numérica de la forma adimensional de las —

ecuaciones gobernando los resultados en un diagrama del tiempo adimensional para lograr una reacción completa contra un módulo de reacción sólido-gas, el cual es válido para las consideraciones geométricas.

El uso de éste diagrama puede ser útil para la proyección de experimentos o para la interpretación de datos experimentales, en términos de modelos estructurales, sin la necesidad de computación digital.

Para valores extremos del módulo de reacción sólido-gas, los resultados del modelo se reducen a soluciones asintóticas de los modelos del núcleo contrayéndose y de la pastilla reaccionando uniformemente. El módulo de reacción sólido-gas es útil para la definición cuantitativa del rango de éstas regiones asintóticas, en términos de los parámetros químico y estructural del sistema.

Fueron comparados tres tipos de modelos de zona de reacción representando reacciones entre un sólido poroso y un gas. Cuando la difusión del reactante gaseoso afecta la velocidad global de reacción, la reacción prosigue en la superficie del núcleo. Al introducir el concepto de una constante de velocidad equivalente  $k_g$ , basada sobre el modelo de superficie de reacción, cada modelo de zona de reacción puede ser representado en términos de parámetros equivalentes característicos del modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose.

El efecto del calor de reacción fué considerado sobre el modelo de zona de reacción. El modelo del grano (Modelo 2-1) se discutió bajo condiciones no-isotérmicas. La constante de velocidad equivalente, fué extendida para el caso no-isotérmico y aplicada para predecir la inestabilidad de la reacción exotérmica. El calor experimental y la inestabilidad transitoria fueron comparados con aquellas del modelo del gra-

no, llegandose a aproximar el modelo de zona de reacción no-isotérmico al modelo del núcleo sin reaccionar contrayéndose.

Una investigación experimental fué descrita sobre la reacción de pastillas porosas de óxido de níquel con hidrógeno dentro del rango de temperaturas de 224-412°C, como el complemento de un modelo previo para la reacción entre un sólido poroso y un reactante gaseoso. El objetivo fué probar la conveniencia del modelo para la planeación e interpretación de los experimentos.

La realización de reacciones no-catalíticas sólido-gas en un reactor de lecho fluidizado fué simulada por un modelo basado sobre el comportamiento de la burbuja y el movimiento de los sólidos. El uso del modelo está limitado a lechos fluidizados con partículas pequeñas.

Por la evaluación experimental del modelo no-isotérmico del núcleo sin reaccionar con el análisis de la transferencia de calor en el estado no-permanente, se concluye que el modelo describe en forma adecuada al sistema de reacción cuando la difusión en la capa de ceniza controla la velocidad global.

La forma de la partícula afecta el diámetro máximo estable de la burbuja. Sin embargo, si el lecho fluidizado está operando bajo la condición en donde el diámetro de burbuja es más pequeño que el diámetro máximo estable, el diámetro de burbuja es una función de la velocidad mínima de fluidización. El diámetro de burbuja no está afectado directamente por la forma de la partícula pero sí por la velocidad mínima de fluidización.

Los modelos de burbuja no son capaces de predecir el efecto de la pared. Los diámetros de burbuja están afectados por la pared del lecho.

APENDICE

La solución aproximada de las ecs. (138) y (139). [ Modelo 1 ].

Modelo de reacción volumétrica

$$dC_S / dz = k_v C_S^{n^0} C_A / v$$

De esto,  $dC_S^{1-n^0} / dz = (1 - n^0) k_v C_A / v$  ( $0 \leq n^0 < 1$ ). (A1)

Entonces, de la ec. (139)

$$D_{eA} (d^2 C_S^{1-n^0} / dz^2) - a(1 - n^0) k_v [C_S - C_{SO}] = 0. \quad (A2)$$

Dado que  $C_S^{1-n^0} / C_{SO}^{1-n^0} = 1 - y^2$

donde  $y = z_1 / (z + z_1)$

y  $z_1$  es una cierta constante determinada más adelante.

Substituyendo dentro de la ec. (A2), obtenemos

$$- (6D_{eA} / z_1^2) C_{SO}^{1-n^0} y^4 - a(1 - n^0) k_v C_{SO} \left[ (1 - y^2)^{1/(1-n^0)} - 1 \right] = 0.$$

Si ésta ecuación es satisfecha con  $y = y^*$ , entonces

$$z_1^2 = (6y^{*4} D_{eA} / a(1 - n^0) k_v C_{SO}^{n^0}) / \left[ 1 - (1 - y^{*2})^{1/(1-n^0)} \right].$$

De esto

$$(dC_S^{1-n^0} / dz)_{z=0} = (2/z_1) C_{SO}^{1-n^0} = (1 - n^0) k_v / \bar{k}_s.$$

Entonces

$$\bar{k}_s = (1 - n^0) k_v z_1 / 2C_{SO}^{1-n^0}. \quad (A3)$$

Para el caso especial de  $n^0 = 0$ , la solución analítica demostrada en la ec. (136) es aprovechable. Entonces, de las ecs. (136) y (A3),

$$y^* = \sqrt{2/3}.$$

Si se supone que éste punto base puede ser usado para la aproximación de otros casos, la ec. (141) también puede ser obtenida.

[ Modelo 2 ] . Modelo del grano

De las ecs. (134) y (138), obtenemos

$$dr'/dz = (k'_s C_A / v) / \left[ 1 + \phi'_s (r'_c / R') (1 - r'_c / R') \right].$$

De esto

$$(d/dz) \left[ r'_c + \phi'_s r'^2_c / 2R' - \phi'_s r'^3_c / 3R'^2 \right] = k'_s C_A / v. \quad (A4)$$

Entonces, de la ec. (139)

$$D_{eA} (d^2/dz^2) (r'_c + \phi'_s r'^2_c / 2R' - \phi'_s r'^3_c / 3R'^2) - ak'_s C_{SO} \left[ (r'_c / R')^3 - 1 \right] = 0.$$

Dado que

$$\frac{r'_c + \phi'_s r'^2_c / 2R' - \phi'_s r'^3_c / 3R'^2}{R' + \phi'_s R' / 6} = 1 - y^2. \quad (A5)$$

Entonces,

$$z_1^2 = (6y^{*4} D_{eA}^* / ak'_s C_{SO}) (R' + \phi'_s R' / 6) / \left[ 1 - (r'_c / R')^3 \right]$$

donde  $r'_c^*$  es la raíz de la ec. (A5) para  $y^* = \sqrt{2/3}$ .

De aquí,

$$\bar{k}_s = (k'_s z_1 / 2) / (R' + \phi'_s R' / 6).$$

[ Modelo 3 ] . Modelo del poro

De las ecs. (135) y (138), obtenemos

$$dr_p / dz = -k'_s C_A / v. \quad (A6)$$

Entonces, de la ec. (139)

$$-D_{eA} (d^2 r_p / dz^2) - ak'_s C_{SO} (\epsilon_o - \epsilon) = 0.$$

Dado que

$$\left( \sqrt{3/\bar{n} L_p} - r_p \right) / \left( \sqrt{3/\bar{n} L_p} - r_{p0} \right) = 1 - y^2. \quad (A7)$$

Entonces,

$$z_1^2 = (6y^* 4 D_{eA}^* / ak_s^* C_{SO}^*) \left( \sqrt{3/\bar{n} L_p} - r_{p0} \right) / (\epsilon^* - \epsilon_0)$$

donde  $\epsilon^*$  es la fracción de espacio vacío para la raíz de la ec. (A7)

para  $y^* = \sqrt{2/3}$ . De esto,

$$\bar{E}_s = (k_s^* z_1 / 2) / \left( \sqrt{3/\bar{n} L_p} - r_{p0} \right).$$

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Frank-Kamenetskii, D. A., Diffusion and Exchange in Chemical Kinetics, Princeton University Press, Princeton, N. J. (1955).
- (2) Hougen, O. A., Watson, K. M., Chemical Process Principles, parte - III, Wiley, New York, N. Y. (1950).
- (3) Levenspiel, O., Chemical Reaction Engineering, Wiley, New York, N. Y. (1972).
- (4) Walker, P. L., Jr., Husinko, F., Jr., Austin, L. G., Advances in - Catalysis, Vol. XI, p. 133, Academic Press, New York (1959).
- (5) Wen, C. Y., Abraham, O. C., Talwalker, A. T., Fuel Gasification, - Advances Chemical Series, 69, 253 (1967).
- (6) Wen, C. Y., Huebler, J., Ind. Eng. Chem. Process Design Develop., 4, 142 (1965).
- (7) Wen, C. Y., Huebler, J., Ind. Eng. Chem. Process Design Develop., 4, 147 (1965).
- (8) Yagi, S., Kunii, D., Fifth Symposium (International) on Combustion, Reinhold, New York, p. 231 (1955).
- (9) Wakao, N. and Smith, J. M., Chem. Eng. Sci., 17, 825 (1962).
- (10) Kunii, D. and Davidson, J. F., Intern. Symp. on Fluidization Fundamentals, Am. Inst. Chem. Engrs., San Francisco (1971).
- (11) Dent, F. J., Trans. Inst. Chem. Eng., 39, 22 (1961).
- (12) Dent, F. J. and Cobb J. W., J. Chem. Soc. (London), 128, 1903 - (1929).
- (13) Squires, A. M., A. I. Ch. E. Symp. Ser., No. 128, 69, 8 (1973).
- (14) Squires, A. M., Trans. Inst. Chem. Eng., 39, 3, 10, 16 (1961).
- (15) Squires, A. M., Advan. Chem. Ser., 69, 134 (1967).
- (16) May, W. G., Mueller, R. H. and Sweetser, S. B., Ind. Eng. Chem., 50, 1289 (1958).
- (17) Squires, A. M., Trans. Inst. Chem. Eng., 39, 23 (1961).
- (18) Godel, A., Rev. Gen. Therm., 5, 349 (1966).
- (19) Squires, A. M., Science, 169, 821 (1970).
- (20) Ruth, L. A., Squires, A. M. and Graff, R. A., Envir. Sci. Tech., 6, 1009 (1972).

- (21) Moss, G., Fluidized Bed Heat Transfer and Its Applications, Dept. of Chem. Eng. Birmingham Univ., England (1970).
- (22) Squires, A. M., Graff, R. A. and Pell, M., Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., No. 115, 67, 23 (1971).
- (23) Pell, M., Graff, R. A. and Squires, A. M., Chem. Eng. Progr. Tech. Handbook, p. 151 (1971).
- (24) Jouke, A. A., Vogel, G. J., Ramaswami, D., Jarry, R. L. and Anastasia, L. J., A. I. Ch. E., San Francisco (1971).
- (25) Kato, K. and Wen, C. Y., Chem. Eng. Sci., 24, 1351 (1969).
- (26) Leva, M., Fluidization, McGraw-Hill, New York (1959).
- (27) Van Deemter, J. J., Proc. Intern. Symp. on Fluidization, Netherlands Univ. Press, Amsterdam (1967).
- (28) Bart, R., Ph. D. thesis, Mass. Inst. Techn., Cambridge (1950).
- (29) Yoshida, K., and Wen C. Y., Chem. Eng. Sci., 25, 1395 (1970).
- (30) Ishida, M. and Wen C. Y., Chem. Eng. Sci., 26, 1031 (1971).
- (31) Wen, C. Y., Ind. Eng. Chem., 60, 34 (1968).
- (32) Pyrcioch, E. J. and Linden, H. R., Ind. Eng. Chem., 52, 590 (1960).
- (33) Yagi, S., D. Kunii, Nagano, T., and Mineta, H., J. Chem. Soc. Ind. Eng. Sec. (Japan), 56, 213 (1953).
- (34) Ishida, M. and Wen C. Y., A. I. Ch. E. Symp. Ser., No. 128, 69, 1 (1973).
- (35) Bowen J. H., Inst. Chem. Eng. Symp. on Chem. Eng. in the Iron and Steel Industry, Swansea (1968).
- (36) Tartorelli, R., Morelli, F. and Capovani, Can. J. Chem. Eng., 47, 201 (1969).
- (37) Bowen J. H. and Cheng, C. K., Chem. Eng. Sci., 24, 1829 (1969).
- (38) Thiele, E. W., Ind. Eng. Chem., 31, 916 (1939).
- (39) Wicke, E. and Kallenbach, R., Kolloid Z., 97, 135 (1941).
- (40) Weisz, P. B., Z. Phys. Chem., Neue Folge, 11, 1 (English) (1957).
- (41) Hoogschagen, J., Ind. Eng. Chem., 47, 906 (1955).
- (42) Henry, J. P., Chennakesavan, B. and Smith, J. M., A. I. Ch. E. J., 7, 10 (1961).
- (43) Campbell, F. R., Hills, A. W. D. and Paulin, A., Chem. Eng. Sci., 25, 929 (1970).

- (44) Gokarn, A. N. and Doraiswamy, L. K., Chem. Eng. Sci., 27, 1515 - (1972).
- (45) Botterill, J. S. M., Redish, K. A., Ross, D. K. and Williams, J. R., P. A. Ed. Proc. Symp., Rottenburg, p. 183 (1962).
- (46) Botterill, J. S. M. and Williams, J. R., Trans. Instn. Chem. - Engrs., 41, 217 (1963).
- (47) Botterill, J. S. M., Brundrett, G. W., Cain, G. L. and Elliott, - D. E., A. I. Ch. E. Symposium on Fluid-Particle Systems, Boston, (1965).
- (48) Szekely, J. and Fisher, R. J., Trans. Metall. Soc. A. I. M. E., - 242, 612 (1968).
- (49) Sparrow, E. M. and Cess, R. D., Radiation Heat Transfer, Brooks-Cole, cap. 3, (1967).
- (50) Szekely, J. and Carr, R. G., Chem. Eng. Sci., 21, 1119 (1966).
- (51) Baddour, R. F. and Yang, C. Y., Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., 57, 35 (1961).
- (52) Courderc, J. P., Angelino, H. and Enjalbert, M., Chem. Eng. Sci., 21, 533 (1966).
- (53) Courderc, J. P., Angelino, H. and Guiglion, C., Chem. Eng. Sci., 22, 99-109 (1967).
- (54) Szekely, J. and Fisher, R. J., Chem. Eng. Sci., 24, 833 (1969).
- (55) Ausman, J. M. and Watson, C. C., Chem. Eng. Sci., 17, 323 (1962).
- (56) Calvelo, A. and Cunningham, R. E., J. Catal., 17, 1 (1970).
- (57) Calvelo, A. and Cunningham, R. E., J. Catal., 17, 143 (1970).
- (58) Hele-Shaw, H. S., Trans. Inst. Nav. Arch., 11, 25 (1898).
- (59) Innes, W. E., Anal. Chem., 29, 1069 (1957).
- (60) Ishida, M. and Wen, C. Y., A. I. Ch. E. J., 14, 311 (1968).
- (61) Petersen, E. E., A. I. Ch. E. J., 3, 433 (1957).
- (62) Szekely, J. and Evans, J. W., Chem. Eng. Sci., 25, 1091 (1970).
- (63) Chieh, Chu, Chem. Eng. Sci., 27, 367 (1972).
- (64) Szekely, J. and Evans, J. W., Chem. Eng. Sci., 26, 1901 (1971).
- (65) Szekely, J. and Evans, J. W., Met. Trans., 2, 1691-1698 (1971).
- (66) Calvelo, A. and Smith, J. M., Proc. Chemeca (1972).
- (67) Bischoff, K. B., Chem. Eng. Sci., 18, 711 (1963).
- (68) Iuss, D., Can. J. Chem. Eng., 46, 154 (1968).

- (69) St. Clair, H. W., Trans. Metall. Soc. A.I.M.E., 233, 1145 (1965).
- (70) Mckewan, W. M., Trans. Metall. Soc. A.I.M.E., 218, 2 (1960).
- (71) Kawasaki, E., Sanscrainte, J. and Walsh, T. J., A.I.Ch.E. J., 8, 48 (1962).
- (72) Mason, E. A., Malinauskas, A. P. and Evans, R. B., III, J. Chem. Phys., 46, 3199 (1967).
- (73) Evans, J. W., Ph. D. Thesis, State University of New York, Buffalo (1970).
- (74) Petersen, E. E., Chemical Reaction Analysis, cap. 4, Prentice - Hall (1965).
- (75) Sohn, H. Y., Merrill, R. P. and Petersen, E. E., Chem. Eng. Sci., 25, 399 (1970).
- (76) Sohn, H. Y. and Szekely, J., Met. Trans. (1972).
- (77) Sohn, H. Y. and Szekely, J., Chem. Eng. Sci., 27, 763 (1972).
- (78) Calvelo, A. and Cunningham, R. E., J. Catal., 16, 397 (1970).
- (79) Hawtin, P., and Murdoch, R., Chem. Eng. Sci., 19, 819 (1964).
- (80) Ishida, M. and Wen, C. Y., Chem. Eng. Sci., 23, 125 (1968).
- (81) Rossberg, M. and Wicke, E., Chemie-Ingr-Tech., 28, 181 (1956).
- (82) Villadsen, J. N. and Stewart, W. E., Chem. Eng. Sci., 22, 1483 - (1967).
- (83) Wicke, E. and Hedden, K., Z. Elektrochem., 57, 636 (1953).
- (84) Aris, R., Ind. Eng. Chem. Fundls., 6, 315 (1967).
- (85) Beveridge, G. S. G. and Goldie, P. J., Chem. Eng. Sci., 23, 913 - (1968).
- (86) Cannon, K. J. and Denbigh, K. G., Chem. Eng. Sci., 6, 145, 155 - (1957).
- (87) Ishida, M. and Shirai, T., J. Chem. Eng. Japan, 2, 175 (1969) ; 3, 196, 201 (1970).
- (88) Ishida, M. and Shirai, T., J. Chem. Eng. Japan, 2, 180 (1969).
- (89) Ishida, M., Yoshino, K. and Shirai, T., J. Chem. Eng. Japan, 3, 49 (1970).
- (90) Shen, J. and Smith, J. M., Ind. Eng. Chem. Fundls., 4, 293 (1965).
- (91) Ishida, M., Wen, C. Y. and Shirai, T., Chem. Eng. Sci., 26, 1043 (1971).
- (92) Turkdogan, E. T. and Vinters, J. V., Met. Trans., 2, 3175 (1971).

- (93) Lin, C. I., M.S. Thesis, State University of New York, Buffalo - (1972).
- (94) Roman, A. and Delmond, B., C. R. Acad. Sci. Paris, Series B, 269, 801 (1969).
- (95) Chiesa, F. and Rigaud, M., Can. J. Chem. Eng., 46, 617 (1971).
- (96) Parravano, G., J. Am. Chem. Soc., 74, 1194 (1952).
- (97) Charcosset, H., Frety, R., Trambouge, Y. and Prettre, M., Proc. - 6th. Int. Symp. on Reactivity of Solids, Ed. J. W. Mitchell, p. - 171 (1968).
- (98) Bandrowki, J., Bickling, C. R., Yang, K. H. and Hougen, O. A., - Chem. Eng. Sci., 17, 379 (1962).
- (99) Elliott, J. F. and Gleiser, M., Thermochemistry for Steel Making, Vol I, Addison-Wiley, New York (1960).
- (100) Sohn, H. Y. and Szekely, J., Chem. Eng. Sci. 28 (1973).
- (101) Kurosawa, T., Hasegawa, R. and Yagihashi, T., Nippon Kinzoku - Gakkaishi, 34, 481 (1970).
- (102) Weisz, P. B. and Prater, C. D., Adv. Catal., 6, 143 (1954).
- (103) Weisz, P. B. and Goodwin, R. D., J. Catal., 2, 397 (1963).
- (104) Szekely, J. and Sohn, H. Y., Trans. Inst. Mining Metall., (1973).
- (105) Satterfield, C. N., Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis, - cap. I, Mass. Inst. Tech. Press, Cambridge Mass. (1970).
- (106) Reid, R. C. and Sherwood, T. K., The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill, New York (1966).
- (107) Benton, A. F. and Emmett, P. H., J. Am. Chem. Soc., 46, 2728 - (1924).
- (108) Nowak, E. J., J. Phys. Chem., 73, 3790 (1969).
- (109) Szekely, J., Lin, C. I. and Sohn, H. Y., Chem. Eng. Sci., 28, - 1975 (1973).
- (110) Davidson, J. F., Trans. Instn. Chem. Engrs., 39, 230 (1961).
- (111) Davidson, J. F., Fluidized Particles, Cambridge Univ. Press, New York (1963).
- (112) Kobayashi, H., Arai, F. and Shiba, T., Kaga u Kogaku, 29, 858 - (1965).
- (113) Kobayashi, H., Arai, F. and Sunagawa, T., Kagaku Kogaku, 31, 239 (1967).

- (114) Kunii, D. and Levenspiel, O., Fluidization Engineering, Wiley, - New York (1969).
- (115) Rowe, P. N. and Partridge, B. A., Trans. Instn. Chem. Engrs., 43, T 55 (1964).
- (116) Yoshida, K. and Kunii, D., J. Chem. Eng. Japan, 1, 11 (1969).
- (117) Wen, C. Y. and Wang, S. C., Ind. Eng. Chem., 62 (8), 30 (1970).
- (118) Youngquist, G. R., Ind. Eng. Chem., 62 (8), 52 (1970).
- (119) Perry, R. H., Chilton, C. H., and Kirkpatrick, S. D., Chemical - Engineers' Handbook, 4th. ed., McGraw-Hill, New York (1963).
- (120) Regenass, W. and Aris, R., Chem. Eng. Sci., 20, 60 (1965).
- (121) Wang, S. C., Ph. D. disertación, West Virginia Univ., Morgantown (1971).
- (122) Wang, S. C. and Wen, C. Y., A.I.Ch.E. J., 18, 1231 (1972).
- (123) Nelson, P. A., Chem. Eng. Sci., 6, 145-155 (1957).
- (124) Ishida, M. and Wen, C. Y., Chem. Eng. Sci., 25, 750 (1970).
- (125) Ames, W. F., Numerical Methods for Partial Differential Equations, Barnes and Noble, New York (1969).
- (126) Evans, J. W., Chem. Eng. Sci., 29, 1660 (1974).
- (127) Shaw, I. D., Hoffman, T. W., Orlickas, A. and Reilly, P. M., Can. J. Chem. Eng., 50, 637 (1972).
- (128) Orcutt, J. C., Davidson, J. F. and Pigford, R. L., Chem. Eng. -- Progrs. Symp. Ser., No. 38, 58, 1 (1962).
- (129) Partridge, B. A. and Rowe, P. N., Trans. Inst. Chem. Engrs., 44, T 349 (1966).
- (130) Mori, S. and I. Muchi, J. Chem. Eng. Japan, 5, 249 (1972).
- (131) Harrison, D. D., Davidson, J. F. and Kock, J. W., Trans. Inst. - Chem. Engrs., 39, 202 (1961).
- (132) Halow, Chairman, J. S., A.I.Ch.E. Symposium Series, No. 141, 70, 1 (1974).