



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

**DESCOMPOSICION TERMICA DEL
CARBONATO DE NIQUEL**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Ingeniero Químico Metalúrgico

P R E S E N T A

RICARDO VICTORIA LEON



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 Tesis
Nº 1973
FECHA 1973
PROC 101-35



QUÍMICA

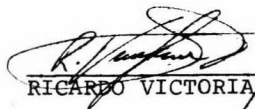
JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA :

PRESIDENTE	ING. MANUEL FELIPE GUERRERO
VOCAL	ING. MANUEL GAVIÑO RIVERA
SECRETARIO	ING. FERNANDO MALDONADO MENDOZA
1er SUPLENTE	ING. JOSE CAMPOS CAUDILLO
2° SUPLENTE	ING. HUMBERTO MALAGON ROMERO

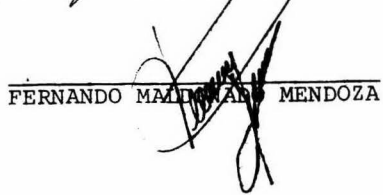
SITIO DONDE SE DESARROLLO
EL TEMA :

FACULTAD DE QUIMICA

NOMBRE Y FIRMA DEL SUSTEN-
TANTE:


RICARDO VICTORIA LEON

NOMBRE Y FIRMA DEL ASESOR
DEL TEMA:


FERNANDO MALDONADO MENDOZA

A MIS PADRES,

Mi agradecimiento por
todós sus esfuerzos -
para hacer de mí un -
profesionista.

" A todas aquellas personas que durante
mi vida de estudiante marcharon siempre
junto a mí, brindándome su ayuda desin-
teresada y sobretodo demostrándome su -
confianza. No es necesario mencionar --
sus nombres, ya que al conocer este tra-
bajo, sentirán que su labor no fue en -
vano".

A mi prima Hilda,
Por su gran dedicación
y empeño.

A MIS MAESTROS

Mi gratitud, porque
siempre supieron --
impartir el ejemplo
en cada una de sus_
cátedras.

A MIS COMPAÑEROS

Su amistad siempre
ha sido y será un_
estímulo de incal-
culable valor.

DESCOMPOSICION TERMICA DEL CARBONATO DE NIQUEL

INTRODUCCION.

La descomposición térmica del carbonato de níquel es una de las formas posibles de obtener níquel metálico, aunque no muy empleada industrialmente, dado que este es un proceso de recuperación de sub-productos derivados de otra operación metalúrgica. Sin embargo, la industria requiere -- constantemente de nuevos métodos en donde los costos de producción sean mínimos y la eficiencia máxima.

Los carbonatos son sales que se pueden descomponer fácilmente por calentamiento, incluso algunos de ellos a temperaturas bajas. Se han efectuado numerosos estudios para determinar la etapa limitante de la cinética del proceso; sin embargo, aún existe mucha discrepancia acerca del mecanismo que controla la reacción. Dos mecanismos han sido propuestos para explicar la manera como procede la reacción basados en -- estudios experimentales termogravimétricos, pero no se ha --- prestado la debida importancia al estudio de la reacción de -- descomposición cuando los sólidos se encuentran acomodados en camas ya sea fijas, fluidas o móviles. Dichos mecanismos son:

a) Que la reacción está controlada por una reacción de interfase de las partículas.

b) Que la reacción esté controlada por un mecanismo mixto de transporte de calor y difusión a través de la capa laminar que rodea la partícula.

Es necesario señalar que la mayor parte de los trabajos de investigación reportados se refieren a carbonatos de metales alcalino-térreos, los cuales no tienen desviaciones importantes de la composición estequiométrica.

En este estudio, se propone estudiar la descomposición térmica del carbonato de níquel, el cual al disociarse forma un óxido que tiene defectos cristalinos tipo "p", es

decir, deficiente en el catión.

Con la información obtenida, se tratará de determinar si las desviaciones de la estequiometría afectan al mecanismo de reacción.

Un modelo matemático basado en la difusión de los iones níquel a través de las vacancias en la red cristalina del óxido de níquel, será propuesto como factor limitante del proceso apoyado con la información experimental que se obtenga.

Se tratará de mantener condiciones isotérmicas en la partícula, sin embargo, con el objeto de poder diferenciar los posibles mecanismos, se medirá la temperatura en el seno de la reacción.

GENERALIDADES.

El carbonato de níquel no se encuentra como un producto natural, es decir, un mineral. La mayor parte de níquel que se produce actualmente en el mundo, procede de los ya cimientos canadienses. El mineral se presenta como sulfuro -- doble de cobre y níquel, conteniendo además cobalto, hierro y metales preciosos.

Entonces si nuestro material es un producto --- "sintético", es conveniente revisar qué procesos dan como sub-producto al carbonato de níquel para tener una idea de las pro bables interferencias para conocer el camino que seguirá la -- reacción así como los productos que obtendremos después de la descomposición térmica.

En México, uno de los procesos que nos pueden - proporcionar al carbonato de níquel como producto final, es el electro refinado de cobre, en donde encontramos níquel en el - electrolito, o sea como sulfato soluble. Siendo ésta nuestra fuente principal de Ni^{++} , recopilaremos algunos datos del pro ceso sin entrar en detalles, ya que nos desviaríamos del tema principal.

En el refinado electrolítico, se produce cobre con la pureza requerida para la industria y asimismo recupera las pequeñísimas cantidades de metales preciosos que contiene el mineral beneficiado y que no se recuperarían fácilmente por otros medios.

Los minerales de cobre contienen: oro, plata, - níquel, arsénico, antimonio, selenio, telurio y otros metales - más como impurezas.

El níquel y el arsénico son las impurezas anódi cas que se disuelven en el electrolito en cantidad suficiente para un proceso de recuperación. La concentración admisible - de estos metales, se determina en vista de su propia solubilidad, del agotamiento de los cupro-iones y de las consecuencias que produce este agotamiento en el depósito catódico.

El electrolito se purga a intervalos de tiempo

determinados, para purificarlo y recuperar al níquel, que en este caso se obtiene como sulfato de níquel soluble, al cual se le agrega carbonato de sodio para que se forme el carbonato de níquel insoluble. Posteriormente se recupera en filtros prensa. El arsénico es la impureza principal y además Se, Te, Zn, y Ca - ocasionalmente.

La teoría del equilibrio químico se estudia fundamentalmente a partir de las consideraciones acerca de la energía del sistema (aspecto termodinámico); sin embargo, se obtiene una imágen más clara del desplazamiento de un sistema hasta alcanzar el equilibrio teniendo en cuenta la velocidad de reacción (aspecto cinético).

CARACTERISTICAS DEL OXIDO DE NIQUEL.

En la introducción de este trabajo, se mencionó que uno de los productos de la reacción de la descomposición térmica del carbonato de níquel, es el óxido de níquel, cuyas relaciones estequiométricas no son las usuales, es deficiente en el catión.

El níquel presenta los estados de oxidación +2, +3; es razonable suponer que este metal polivalente permite la formación de tantos óxidos diferentes como sea el número de -- sus valencias. Durante el proceso de formación del óxido, cabe la posibilidad de que este metal presente temporal o permanentemente valencias desacostumbradas, de tal modo que no siempre habrá una correspondencia entre el número normal de estados diferentes de oxidación y valencias; sin embargo, la suma total de cargas positivas es igual a la suma de cargas negativas, por lo que el óxido es eléctricamente neutro, con una estructura determinada en la que los dos tipos de iones se distribuyen en posiciones específicas. Aparte de las variaciones de composición resultante de los gradientes de concentración, muchos óxidos tienen composiciones intrínsecas que no coinciden exactamente con las estequiométricas.

Al decir que se presentan varios estados de oxidación en el níquel, indicamos la posibilidad de encontrar en un análisis químico:

NiO	Oxido de níquel (II)
Ni ₂ O ₃	Oxido de níquel (III)

Estos dos óxidos pueden estar formando una sola estructura cristalina.

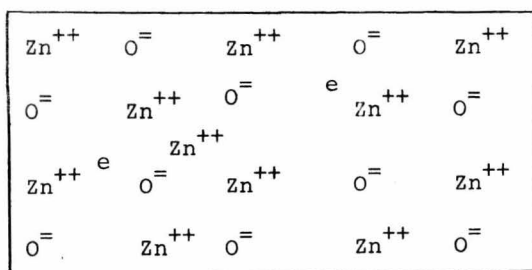
3Ni^{2+} es equivalente en carga eléctrica a 2Ni^{3+}

La neutralidad de las cargas se mantiene, ya -- que el óxido incluye cierta cantidad de iones níquelicos para compensar la falta de níquel (NiO es la presentación más común). La estructura del óxido debe acomodarse a estos iones níquelicos mediante la creación de espacios vacíos en la red del ca--

ti6n, teniendo en cuenta que tres cationes Ni^{2+} son el6ctricamente equivalentes a dos cationes Ni^{3+} . Para cada dos cationes Ni^{3+} en la red, debe existir un espacio vacante, correspondiente al arreglo de tres cationes Ni^{2+} . Y puesto que la conducci6n i6nica es un proceso de difusi6n que depende de la existencia de espacios vacantes, cuanto mayor sea el n6mero de iones niqu6licos (+3) en el 6xido, m6s elevada ser6 su conducci6n i6nica, que ser6 de tipo cati6nico por estar basada en el movimiento de cationes.

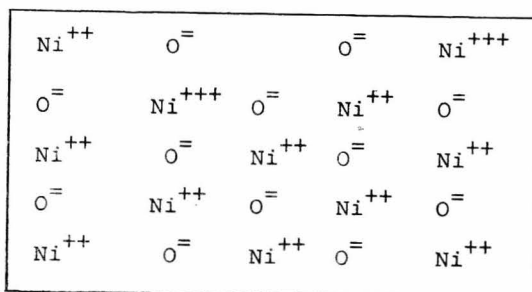
El crecimiento del 6xido depende de la estructura defectuosa que 6l mismo tenga. Generalmente predomina el n6mero de transporte de electrones, T_e , pero a temperaturas elevadas adquiere importancia el n6mero de transporte cati6nico, T_c por estar disponible entonces una gran cantidad de energ6a de activaci6n t6rmica para la difusi6n, as6 como por ser mayor la concentraci6n de vacantes.

El mecanismo de conducci6n en el 6xido de n6quel (II), proviene de la existencia de un d6ficit en el total de electrones. Es del tipo de semiconductores (la conductividad aumenta al elevarse la temperatura) y pertenece al tipo -p-, o sea, depende de huecos positivos. Estos huecos no deben confundirse con los lugares faltos de cationes, que son tambi6n huecos, pero en el sentido de puntos vacantes en la red.



ZnO semiconductor tipo -n-

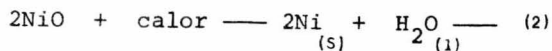
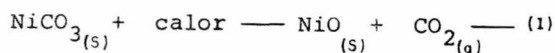
Fig. 1



NiO semiconductor tipo -p-

Termodinámica de la Reacción.

La ecuación de nuestro sistema podría expresarse en forma sencilla de la siguiente manera:



Pero en una forma reducida y esquemática, también la enunciamos como:



Claro está, que la reversibilidad de la reacción se determinará por medio del desplazamiento que se logre del equilibrio de la reacción.

El sistema químico reaccionante se comporta en forma similar a un sistema mecánico en equilibrio. Una sustancia, compuesto o mezclas de ellos poseen una cantidad de energía asociada (como la energía cinética del movimiento de las moléculas). Este sistema se transformará mediante una reacción química y dará lugar a un nuevo sistema siempre que la energía libre de este último sea inferior a la del primero.

Las sustancias reaccionarán hasta alcanzar un estado de energía mínima.

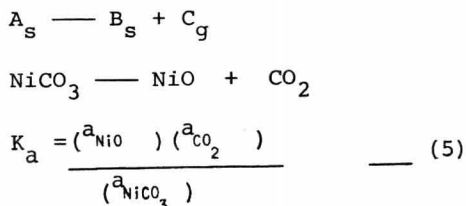
Cuantitativamente podemos decir que la energía total de un sistema que contenga n_A moles de la substancia A n_B moles de la substancia B etc., es:

$$G_{\text{tot}} = n_A g_A + n_B g_B + \dots + n_X g_X \quad \text{--- (4)}$$

G_{tot} es la energía libre total del sistema; g_A es la energía libre por mol de la substancia A, g_B es la energía libre por mol de la substancia B.

Le Chatelier estableció el siguiente principio: "Al ejercer una acción sobre un sistema en equilibrio, la posición del equilibrio del mismo se desplazará en un sentido de tal que se oponga a esta acción". Con esto, se quiere decir que sea cual fuere la reacción, siempre se tenderá hacia otro estado de equilibrio final y no se permanecerá en una zona de inestabilidad. Recordando la ecuación (4) se nos demuestra que la cantidad de energía libre total del sistema no ha cambiado, aunque la energía correspondiente a sus constituyentes haya cambiado de valor relativo.

La reacción que sigue la descomposición térmica del carbonato de níquel, la podemos clasificar como una reacción de primer orden⁽¹⁾, heterogénea, y su constante de equilibrio quedará determinada por el cociente del producto de las actividades de los productos entre la actividad del reactivo, o sea:



Pero como la actividad de un sólido puro puede tomarse como la unidad a todas las temperaturas, incluso a presiones relativamente altas, dado que si el óxido es insoluble en el carbonato, se puede considerar que:

$$a_{\text{NiCO}_3} = a_{\text{NiO}} = 1$$

Podemos decir que la constante de equilibrio de la reacción quedará determinada por:

$$K_a = a_{\text{CO}_2} \quad \text{--- (6)}$$

Ya que el CO_2 es el único constituyente gaseoso en la reacción la constante K_a puede expresarse como:

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

considerando al dióxido de carbono como gas ideal, para que la actividad sea igual a la presión parcial del dióxido de carbono. Es decir, la presión parcial del dióxido de carbono encima de la mezcla de óxidos y carbonatos es constante para cada temperatura establecida.

En el equilibrio heterogéneo es posible predecir la influencia de la presión mediante el principio de Le Chatelier. Al considerar el cambio de volumen que acompaña a una reacción, los volúmenes de todas las fases condensadas pueden descartarse, ya que resultan despreciables en comparación con los gases involucrados.

Como la reacción de descomposición térmica procede con incremento de volumen, cualquier aumento en la presión del dióxido de carbono por encima de su valor de equilibrio, provoca un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda; es decir, el óxido de níquel y el dióxido de carbono reaccionan entre sí para formar carbonato de níquel hasta que la presión del dióxido de carbono vuelva a alcanzar su valor de equilibrio. Si por el contrario se reduce la presión, el carbonato de níquel se disocia y el proceso sigue hasta que el requisito de la presión del dióxido de carbono se restablezca.

Estos reajustes son sólo posibles cuando todas las fases condensadas participantes en el equilibrio se hallan presentes. Por esa razón, es necesario que existan cantidades suficientes de las fases sólidas para permitir la regulación y ajuste de las condiciones del sistema, indispensables para que se establezca el equilibrio.

Aunque en una reacción dada K_a es constante para cierto valor de temperatura T , su magnitud varía considerablemente con los cambios de temperatura y la manera con que -- varía con aquélla en cualquier clase de reacción se deduce fácilmente: a partir de la ecuación:

$$\Delta G = -RT \ln K_a \quad \text{--- (8)}$$

obtenemos: $\ln K_a = - \frac{\Delta G}{RT} \quad \text{--- (9)}$

y por ese motivo:

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = - \frac{1}{R} \left[\frac{d \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{dT} \right] \quad \text{--- (10)}$$

pero: $\frac{d \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{dT} = - \frac{\Delta H^\circ}{T^2} \quad \text{--- (11)}$

y en consecuencia:

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad \text{--- (12)}$$

En las ecuaciones anteriores las derivadas parciales se convierten en totales, puesto que tanto K_a como G° son independientes de la presión. La ecuación (12) define al coeficiente de temperatura de K_a en función del calor de reacción H° y T .

En reacciones que comprenden gases y cuando $K_a = K_p$ la ecuación (12) nos da:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad \text{--- (13)}$$

Para integrar con exactitud la ecuación anterior debemos conocer a ΔH° como una función de T . Sin embargo, -- cuando el intervalo de temperatura considerado no es grande, -- podemos suponer que ΔH° no varía en el mismo γ :

$$\int_{K_{P_1}}^{K_{P_2}} d \ln K_P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT$$

$$\ln K_P \Big|_{K_{P_1}}^{K_{P_2}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[-\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\ln \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right] \quad \text{--- (14)}$$

La ecuación (14) permite calcular K_{P_2} a T_2 cuando se conocen las constantes de equilibrio a dos temperaturas distintas, se usa aquella ecuación para obtener el calor de --- reacción promedio en el intervalo T_1 a T_2 .

En lugar de integrar la ecuación (13) entre los límites, es posible lograr una solución bajo iguales condiciones de ΔH° constantes de la siguiente manera:

$$d \ln K_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dt$$

$$\ln K_P = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C \quad \text{--- (15)}$$

C es una constante de integración que se determina, para una reacción cualquiera al substituir un valor conocido de K_P a cierta temperatura dada.

De acuerdo con la ecuación (15) una gráfica de $\log K_P$ contra $1/T$ debe ser igual a una línea recta con pendiente igual a: $-\frac{\Delta H^\circ}{2.303R}$ y de ahí se deduce que:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= -2.303 R \times \text{pendiente} \\ &= -4.576 \times \text{pendiente} \quad \text{--- (16)} \end{aligned}$$

T°C	T°K	lnK	log K	K	ΔG	1/T
25	298	-2.427	-1.0538	0.08804	1437.017	0.003357
30	303	-2.228	-0.9074	0.107	1336.66	0.003303
40	313	-1.846	-0.80156	0.1576	1144.04	0.0031948
60	333	-1.153	-0.50065	0.3153	760.219	0.003003
80	353	-0.539	-0.2340	0.5830	376.72	0.002832
100	373	0.0093	0.004038	1.0092	- 6.868	0.002680
120	393	0.5018	0.21788	1.6518	- 390.47	0.002544
140	413	0.9467	0.41107	2.5772	- 774.15	0.002421
160	433	1.3508	0.58563	3.8594	-1158.09	0.002309
180	453	1.7187	0.74628	5.5764	-1541.57	0.002207
200	473	2.0560	0.89274	7.8107	-1925.52	0.0021141
220	493	2.365	1.02692	10.6442	-2308.57	0.0020283
240	513	2.6511	1.15115	14.1558	-2692.82	0.0019493
260	533	3.072	1.3339	21.559	-3242.004	0.0018761
280	553	3.1592	1.3717	23.5117	-3459.13	0.0018083
300	573	3.3885	1.4713	29.563	-3844.38	0.0017452
320	593	3.6008	1.5635	36.542	-4227.84	0.0016863
340	613	3.7994	1.6497	44.560	-4610.99	0.0016313
360	633	3.9857	1.7306	53.666	-4995.43	0.0015797
380	653	4.1605	1.8065	63.906	-5379.27	0.0015313

De las ecuaciones:

$$\ln \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

y: $\Delta G = - RT \ln K$

se obtuvieron los datos de esta tabla.

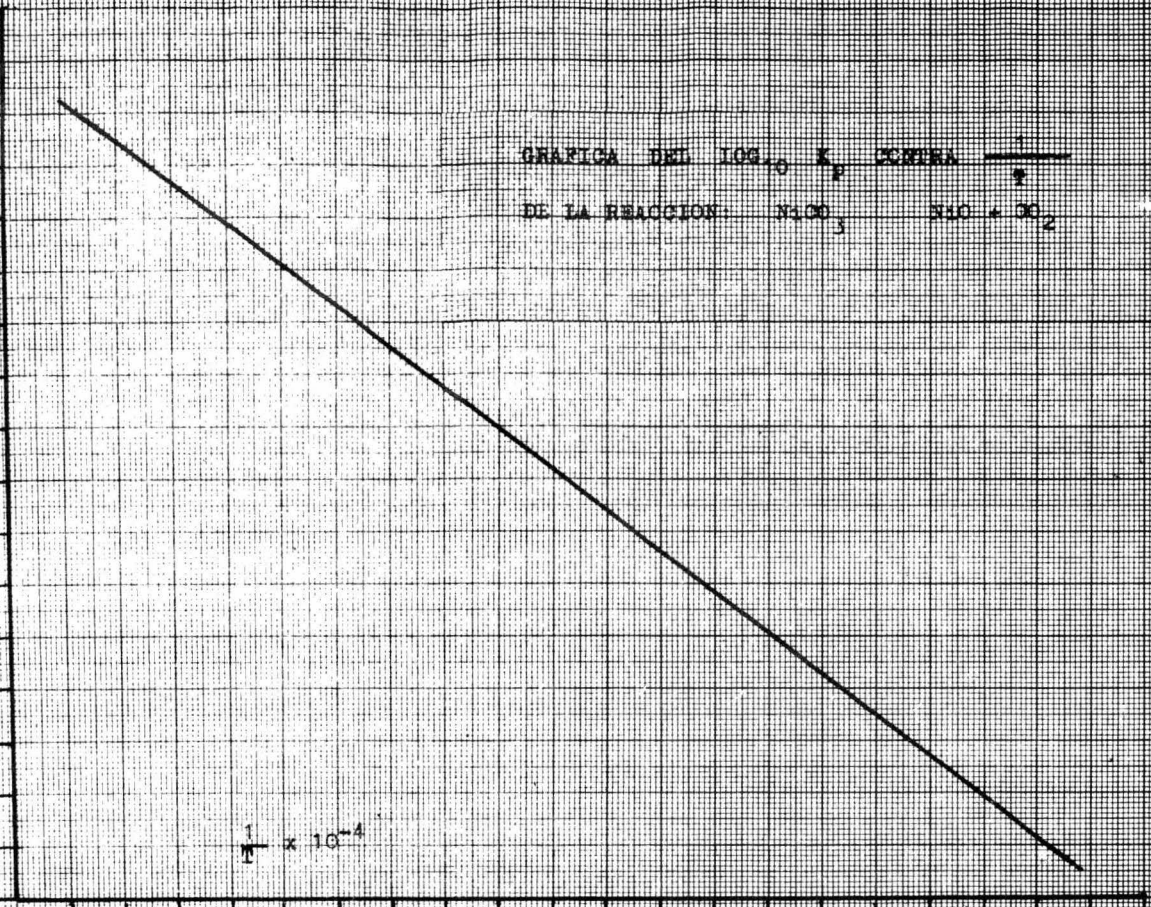
2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1.0
-1.2

$\log_{10} K_p$

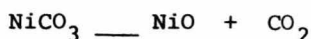
GRAFICA DEL $\log_{10} K_p$ CONTRA $\frac{1}{T}$
DE LA REACCION: $N_2CO_3 \rightleftharpoons N_2O + CO_2$

$\frac{1}{T} \times 10^{-4}$

15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35



298°K



$$\Delta G_R^\circ = \Delta G_f^\circ \text{ prods.} - \Delta G_f^\circ \text{ reactivs.}$$

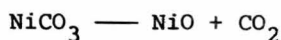
$$\Delta G_R^\circ = (-51.3) + (-94.25) - (-147) = -145.55 + 147 = 1.45 \text{ KCal}$$

$\Delta G_R^\circ = 1.45 \text{ KCal}$.'. a 298°K la reacción no es espontánea.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \frac{(\text{NiO}) (\text{CO}_2)}{(\text{NiCO}_3)} = -RT \ln P_{\text{CO}_2}$$

$$P_{\text{CO}_2} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = e^{-\frac{1450}{2 \times 2.98}} = e^{-2.43}$$

$$P_{\text{CO}_2} = 0.08804 \text{ atm a } 298^\circ\text{K}$$



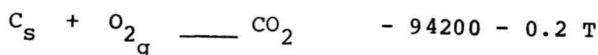
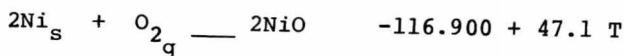
$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_P^\circ - \Delta H_R^\circ$$

$$\Delta H_T^\circ = (-57.5) + (-94.05) - (-158.7) = -151.55 + 158.7 = 7.15 \text{ KCal}$$

$\Delta H_T^\circ = + 7.15 \text{ KCal}$.'. la reacción a 298°K es endotérmica.

Datos termodinámicos.

Fórmula	Estado	ΔH° (KCal)	S° (Cal/grad)	G_f° (KCal)
NiCO ₃	crystalino	-158.7	21.9	-147.0
NiO	crystalino	- 57.5	9.1	- 51.3
CO ₂	gaseoso	- 94.0518	51.061	- 94.25



FACTORES ESTRUCTURALES.

Prosser estudió los factores estructurales, los cuales podrían influenciar la relación de cambio de la reacción química. Factores tales como estructura cristalina, dislocaciones, impurezas y las desviaciones estequiométricas que podrían alterar la reactividad del sólido y como consecuencia afectar la relación de cambio de la reacción si ésta es controlada por procesos interfase, que podría interferir en la relación de cambio de la difusión de la fase gaseosa; estos factores no son de mucha importancia en reacciones controladas por mecanismos de transferencia de masa y calor.

Hasta el momento no es posible cuantificar la influencia de muchos factores mencionados por Prosser y hasta que se realice una mayor descripción de los procesos interfaciales en minerales reales y productos sólidos cristalinos, no se progresará en forma abundante.

El tamaño y forma de la partícula obtenidas por el área reaccionante original, afectará la relación de cambio de la reacción química. En el último caso, el efecto del tamaño puede determinarse por la introducción de varios valores del radio inicial, en las ecuaciones correspondientes y la influencia de la forma de la partícula se estimaría aproximadamente por el desarrollo alternado de ecuaciones para aquellas reacciones controladas por el transporte de masa y calor en partículas en la forma de cilindros y paralelepípedos.

La porosidad del pellet inicial, como la película de producto obtenida, es un factor importante en las reacciones controladas por procesos interfaciales donde los productos sólidos reaccionantes tengan una gran porosidad, permitirán que los reactantes tengan un mayor acceso al interior de la partícula y de ahí el incremento de una superficie de producto reaccionado aún mayor.

En procesos controlados por fenómenos de transporte, el grado de porosidad de la película del producto, junto con el tamaño y forma de los poros influenciarán el coeficiente de difusión efectiva. Este término es contenido en el parámetro a-

dimensional M_n , conocido como la resistencia relativa, y ha sido mostrado como afecta éste término la forma de las curvas de radio fraccional vs. tiempo fraccional.

C I N E T I C A

MECANISMO DE LA REACCION.

La reacción gas-sólido se lleva a cabo en una serie de pasos, sin embargo no todos ellos aparecen consecutivamente o en forma importante en la reacción completa.

1. Reacción de interfase.
2. Absorción de las especies producidas (gaseosas) en la interfase.
3. Desorción del producto gaseoso desde la interfase.
4. Difusión del producto gaseoso a través de la película de producto (transformado en la reacción de interfase) a la superficie de la partícula.
5. Transporte del gas producido en la reacción.

Sin embargo, los cinco pasos pueden proceder simultáneamente y la velocidad de reacción estará determinada por la suma de las resistencias asociadas con todos estos procesos.

Estas etapas pueden ser reagrupadas en una forma más general en la siguiente manera:

1. Transferencia de masa de los gases a través de la capa límite.
2. Transferencia de masa a través de la película que ha reaccionado.
3. Transferencia de calor al sistema en reacción.
4. Reacción química de interfase.

Cabe indicar que aunque se ha nombrado al transporte de calor como un proceso o etapa, *éste queda implícito en el transporte de masa (formación del producto gaseoso y difusión del mismo)*, y en la reacción de interfase; porque la descomposi-

ción térmica a final se lleva a cabo cuando la temperatura del sistema reaccionante alcanza cierto valor crítico a partir del cual comenzará la reacción. Por lo tanto, en cada una de las etapas (que serían los números 1, 2, 4) se hará una consideración de la temperatura y la transferencia de calor.

Como en otras áreas del estudio científico, mucha información que se usa en el proceso gas-sólido puede ser obtenida por un examen de una pequeña unidad representativa del sistema, la cual en este caso, sería una sola partícula de donde obtendríamos un modelo del mecanismo de reacción.

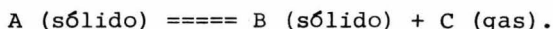
En las reacciones heterogéneas se debe combinar el modelo matemático que representa la rapidez de la reacción en los términos de transferencia de masa y calor y reacción química. Esta ecuación singular del modelo del mecanismo de reacción, puede ser usada entonces para el proceso en particular que nos ocupa, que es el que se lleva a cabo en cama fluidizada.

La interacción entre una partícula y un fluido en movimiento es muy compleja y por consiguiente el análisis detallado del mecanismo y la descripción cuantitativa de la interacción especialmente en lo referente al régimen del flujo alrededor de la partícula, se dificulta notablemente. Para aplicaciones metalúrgicas, lo más importante es establecer las fuerzas netas que actúan sobre la partícula y de aquí determinar la velocidad relativa con respecto al fluido; el conocimiento de la dinámica del flujo del fluido alrededor de la partícula, es menos importante.

Las reacciones gas-sólido se llevan a cabo en varias etapas como se ha mencionado anteriormente, pero la característica esencial de la reacción de descomposición térmica, es que se debe a una reacción con dos mecanismos que la manipulan, de los cuales uno de ellos predomina sobre el otro, pero siempre se presentan ambos. Uno de los mecanismos es la reacción química de interfase y el otro es el de transferencia de masa y calor a través del frente de la interfase.

REACCIONES DE DESCOMPOSICION TERMICA.

Cuando se calientan ciertos tipos de compuestos sólidos, algunas reacciones químicas pueden ocurrir por debajo del punto de fusión de los constituyentes del cristal. El tipo de reacción que nos interesa en este estudio es del siguiente tipo:



Estas reacciones son simples para realizarse experimentalmente, ya que la magnitud de la reacción usualmente denotada por α , la descomposición fraccional puede ser directamente medida por la presión parcial de los productos gaseosos de la reacción o bien por la pérdida de peso del reactivo.

Las relaciones de tiempo para algunas reacciones tipo de descomposición térmica de fase sólida se muestran en las figuras siguientes a, b, c, d.

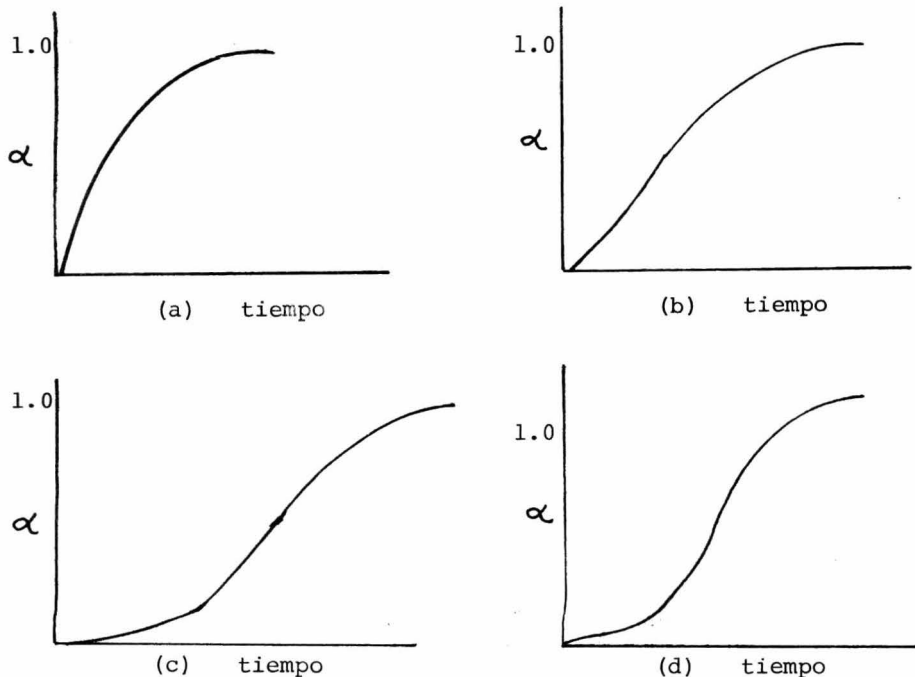


Fig. 2

La reacción mostrada en la figura 2 (a) es de desaceleración, ya que la variación decrece progresivamente como el reactante es consumido. En la figura 2 (b) existe un período inicial de aceleración, durante el cual la variación de la reacción se incrementa y posteriormente la variación es desacelerada. La reacción descrita en la figura 2 (c) muestra un período aceleratorio pronunciado, el cual es continuado por un período de desaceleración.

La figura 2 (d) muestra una reacción compleja consistente en dos etapas: (i) una etapa inicial en la que aumenta la rapidez dando una pequeña cantidad de producto, probablemente se trata de una reacción limitada a las superficies de las partículas reactantes. Este proceso es continuado por (ii) una curva en forma de "s" inclinada, similar a la de la figura (c).

La variación de los procesos químicos, los cuales están expresados por las gráficas anteriores, especialmente las de forma de "s", puede deberse a reacciones que se llevan a cabo en la interfase reactivo-producto. Esta interfase es inicialmente establecida en el límite de un número dado de posiciones sobre la superficie del cristal del reactivo (núcleo) por la formación de micro-cristales de producto. De ahí que la reacción proceda en el área de contacto de la interfase reactivo-producto. Para muchos sólidos podría ser significativo el intervalo de tiempo, denominado período de inducción, entre el tiempo en que el reactante alcanza la temperatura de reacción y la detección de la formación significativa de producto.

Durante este intervalo (ver Fig. 3), se crea un pequeño germen, núcleo de un producto sólido que se está estableciendo en un número limitado de puntos sobre las superficies -- reactantes.

Se ha demostrado experimentalmente para muchos -- sólidos que, una vez que se ha establecido un punto de nuclea--- ción, existe un cambio continuo de avance de la interfase de --- reacción a través del sólido reaccionante a temperatura constante.

Esta representación se ve en la fig. 3 y se puede observar que el crecimiento de dicho centro de nucleación resulta de un incremento en el área de la superficie de contacto entre el producto nucleante y los reactivos. De ahí el cambio en la rapidez de formación del producto y la reacción entonces es de aceleración.

La continuación del crecimiento de dichas posiciones de nucleación, se alcanza donde las interfases de reacción de diferentes puntos de nucleación se traslapan y en dichas uniones la interfase de reacción se elimina. Un primer efecto de dicho traslape es la reducción de la variación de la expansión de la interfase (por lo tanto, la formación del producto) y el cambio de la aceleración es disminuído.

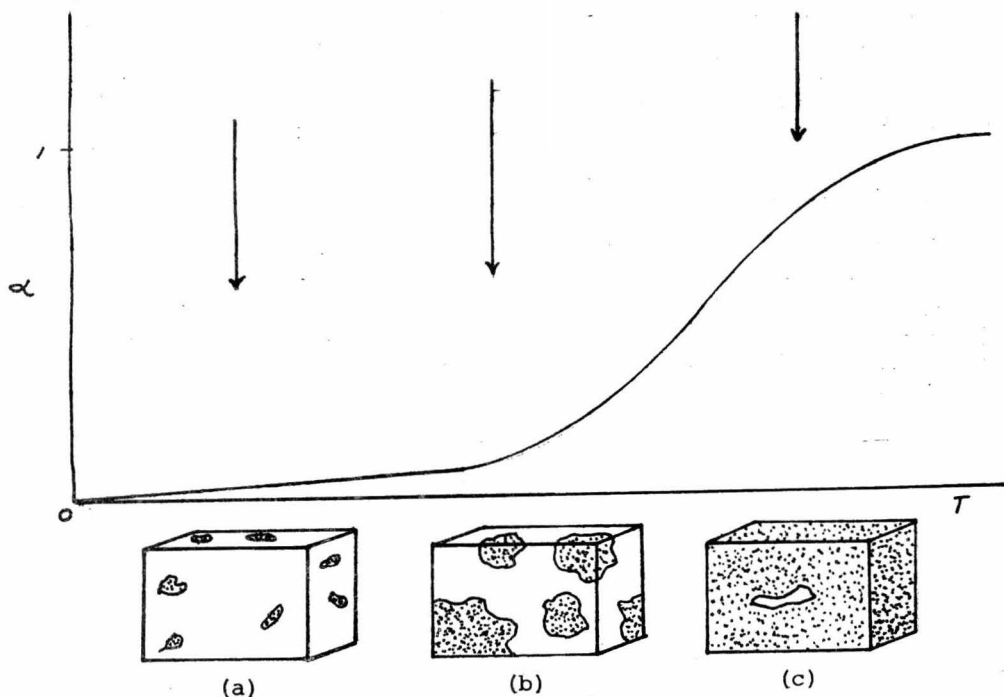


Fig. 3 Interpretación de la curva "s" de los intervalos de tiempo en términos de nucleación y crecimiento de fase del producto en un cristal de reactivo.

Subsecuentemente este factor se hará cada vez más importante, así es que después del cambio de la reacción se convierte en una desaceleración. Cuando el punto ha sido alcanzado, donde aquellas regiones del sólido están en contacto con las superficies originales del reactivo, han sido descompuestas y los productos sólidos incorporados en una nucleación creciente, la existencia de interfases de reacción que podrían continuar creciendo a través de las regiones centrales del cristal, sin reaccionar.

Durante esta etapa hay una disminución progresiva en la superficie interfacial y el cambio de reacción se transforma en una desaceleración hasta que posteriormente se completa la descomposición del reactivo empleado.

CARACTERISTICAS CINETICAS DE LAS REACCIONES DE DESCOMPOSICION DE FASE SOLIDA.

Una expresión matemática general para la variación de la magnitud de la reacción con el tiempo de descomposición, se podría determinar por la integración del producto de la expresión de la ley que nos representa la variación del proceso de la nucleación y el volumen del material, el cual ha sido formado en subsecuentes crecimientos de las nucleaciones originales.

Nucleación.-

La nucleación usualmente se lleva a cabo únicamente en las superficies cristalinas, de las cuales algunos productos gaseosos pueden escapar del reactivo y de donde unidades constituyentes particulares de la celda, no están sujetas a fuerzas esféricamente simétricas. Para la formación de muchos núcleos sólidos podría suceder solamente en un número limitado de puntos y se cree que dichas posiciones corresponden a regiones de desorden local. En donde dichos sólidos se descomponen con la restricción adicional de que la formación de núcleos implica una reacción química superficial sencilla. La variación de cambio de la nucleación, puede ser directamente proporcional

al número de posiciones en los cuales la formación de núcleos puede ocurrir. Este es un proceso de primer orden:

$$\begin{array}{l} \text{Variación de la} \\ \text{Nucleación} \end{array} = \frac{dN}{dt} = k (N_i - N) \quad \text{--- (17)}$$

N_i es el número de posiciones posibles en donde puede haber nucleación y N los núcleos que están presentes en el tiempo "t". Esta ecuación podría reescribirse como sigue:

$$\frac{dN}{dt} = k N_i e^{-kt} \quad \text{--- (18)}$$

De esto puede observarse que para una reacción en sólidos donde k es pequeña, la relación de formación de núcleos es aproximadamente constante durante los períodos iniciales de reacción ($\frac{dN}{dt} \cong kN_i$).

Para sistemas en los cuales k es grande, todos los puntos posibles de nuclear son formados rápidamente al comienzo de la reacción y nucleaciones posteriores no se realizan.

La ecuación empleada y las aproximaciones derivadas de ella, se obtuvieron tomando en cuenta que una reacción química sencilla se podría convertir en una formación de núcleos. Si se requiere más de un paso, sin embargo, la variación en un conjunto de puntos de nucleación con el tiempo, está dado por una expresión del tipo $N = k't^\beta$.

Crecimiento.-

El crecimiento de núcleos se considera como el movimiento de la interfase entre el reactante y el producto en una dirección normal a su superficie, debido a la reacción de descomposición térmica que ocurre en la región de contacto entre fases adjuntas. La velocidad de crecimiento ha sido mos--

trada como una constante para reacciones en algunas sales donde la velocidad de progresión interfacial a través de los reactivos puede ser directamente medido y la velocidad de crecimiento se incrementa con el aumento de temperatura de la reacción.

En la ilustración empleada para explicar la curva en forma de "s" en la Fig. 3, se tomó en cuenta el crecimiento de núcleos tridimensional. Esto ha sido observado durante la descomposición de muchas sustancias, pero sin embargo, no es una conclusión general. Algunas observaciones experimentales en otros compuestos han mostrado que el crecimiento de núcleos se puede reducir a los planos reticulares de la red cristalina. El crecimiento de dichos núcleos podría ser una lámina semicircular de producto, siguiendo el crecimiento desde un punto particular sobre la superficie del cristal (crecimiento bidimensional). También es posible visualizar el crecimiento de núcleos, confinados a una línea sencilla o grupo de líneas de cristales constituyentes donde el crecimiento podría no ser dispersado a las líneas adyacentes y de ahí ser confinado solamente a una sola dimensión. Es común el empleo del símbolo λ para representar el número de dimensiones en las cuales crecen los núcleos.

La expresión general para el cambio de la descomposición de fase sólida en la cual la variación de la nucleación obedece a una ley exponencial y un crecimiento de grano en λ dimensiones, ha sido mostrado que:

$$\alpha = k_i t^{(\beta + \lambda)} = k_i t^n$$

Esta expresión es aplicable en los primeros pasos de la reacción antes que un traslape apreciable de núcleos suceda.

Algunos de los valores que toma α representan la reacción total para la nucleación total y los procesos de crecimiento en el ensamblaje total de cristales. Determinaciones cuantitativas han mostrado que:

a) La nucleación obedece a una ley exponencial.

$$N = kt^3 \quad (\text{i.e. } \beta = 3)$$

b) El nucleamiento tridimensional está formado por $\lambda = 3$

c) La variación en la progresión de la interfase a través del material sin reaccionar es constante.

De lo anterior, podemos sumarizar que podría ser factible emplear las determinaciones de tiempo α para obtener información de los valores β y λ para una reacción en particular. Cuando un conjunto de dichos valores (α , t) son aplicados a una ecuación de la forma $\alpha = kt^n$, existiría incertidumbre concerniente al momento al cual $t = 0$, debido a la variación de temperatura causada por la introducción del reactante en la zona calentada. Sin embargo, para muchas sustancias existe la evidencia que pequeños núcleos de producto, cada uno de los cuales consistente en un pequeño número de moléculas (o átomos) son relativamente inestables; la rapidez de crecimiento es lenta hasta que subsecuentemente se alcanza un producto cuyo radio de cristalización ha sido incrementado. Ha sido demostrado también que por determinaciones cuantitativas para ambos efectos, podrían ser hechas en las expresiones cinéticas, por la modificación del punto sobre la escala de tiempo a la cual el cero es fijado. Haciendo una corrección de tiempo t_1 al tiempo medido t , las ecuaciones de la ley exponencial podrían expresarse como sigue:

$$\alpha = k_1 (t - t_1)^n \quad \text{--- (19)}$$

El valor t , podría ser determinado por un conjunto de medidas, haciendo una gráfica de $\log \alpha$ contra $\log (t - t_1)$, usando diferentes valores de t , hasta que se encuentre una línea recta. El valor de n puede ser encontrado de dicha gráfica por la pendiente de esta línea.

Ecuaciones de disminución de velocidad.-

En las reacciones de descomposición en la fase sólida que se han considerado, se prestará especial atención para aquellas sustancias para las cuales se ha observado un período inicial acelerado. Dos ecuaciones han sido encontradas para describir dichas reacciones, las cuales son de disminución y son: la ecuación de la contracción del cubo y la ecuación de primer orden, que es referida algunas veces a una ley de disminución unimolecular.

a) Ecuación de la contracción del cubo:

Si la etapa inicial de nucleación ocurre rápidamente sobre todas las caras de un cubo de reactante y el progreso de la interfase se estabiliza en dirección al centro del cristal, la reacción es de disminución; la reacción de disminución indica que la reacción en la interfase progresivamente -- decrecerá. Esto se puede ver en la Fig. 3.

Si los extremos del cubo inicial son de longitud X y después el tiempo de reacción t es $(X - 2k't)$, encontramos que:

$$\alpha = X^3 - (X - 2k't)^3 \quad \text{--- (20)}$$

ó

$$(1 - \alpha)^{1/3} = 1 - 2k' \frac{t}{X} \quad \text{--- (21)}$$

También la forma más usual de la ecuación de la contracción del cubo es:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt \quad \text{--- (22)}$$

La misma fórmula podría emplearse para la cinética de una reacción comparable a la contracción de una esfera. La descomposición térmica de algunas sales obedece a la cinética de esta ecuación (con sus respectivas modificaciones).

b) Ecuación de primer orden o ley de disminución unimolecular:

La descomposición de algunos sólidos cuando se -

preparan en la forma de un fino polvo molido, obedece a la ecuación de primer orden. La reacción de cada cristal individual resulta de la formación de núcleos simples sobre la superficie de esa partícula en especial. De ahí que la variación de la descomposición esté controlada por procesos de nucleación y por lo tanto cada partícula individual del conjunto será nucleada con las mismas probabilidades que el resto. La velocidad de descomposición obedece a una cinética de primer orden.

$$- \log_n (1 - \alpha) = kt \quad \text{--- (23)}$$

Formación de una capa de producto sobre todas las superficies.

Muchas reacciones gas-sólido se llevan a cabo en una interfase, que es inicialmente estabilizada sobre todas las superficies del sólido para después penetrar en las partículas del reactivo.

Si el reactivo original consiste en un conjunto de cristalitos cúbicos de igual tamaño, el resultado a obtener se estaría de acuerdo con la ecuación de la contracción del cubo, y la reacción es de disminución. Cuando un segundo tipo de reactante (polvo) es empleado, las propiedades de la primera capa que se forma deben ejercer influencia sobre la cinética de la reacción. Para clarificar dichos efectos, debemos considerar: las características de la reacción en superficies planas en donde los efectos debidos al tamaño de la partícula y su forma son despreciables aunque su posterior influencia sea considerada.

Muchos de los estudios fundamentales relacionados con las reacciones metal-oxígeno, se encuentran gobernadas por leyes de penetración interfacial cuya variación se podría clasificar en varios tipos.

Ley de la variación parabólica.-

Si una capa adherente de producto sólido, formado sobre las superficies del sólido es penetrado por una de las especies reactantes, la reacción interfacial continuará moviéndose

dose en el cuerpo del sólido, mientras que el gas reactante permanece en contacto con el producto sólido.

La variación del movimiento de la interfase decrece progresivamente como procede la reacción (No.23), debido al incremento de la dificultad en la penetración de la barrera formada por la capa, que progresivamente incrementa su espesor. Muchos procesos químicos que ocurren bajo un mecanismo de este tipo, obedecen una ley de variación parabólica:

$$\frac{dz}{dt} = \frac{k}{z}$$

La cual al ser integrada se convierte en:

$$z = \frac{2kt}{z} + Z \quad (24)$$

en donde z es el grosor de la capa de óxido en el tiempo t y Z es una constante. La reacción del óxido de níquel obedece esta ecuación.

La capa adherente de producto que cubre todas las superficies no provee una barrera impenetrable al contacto entre reactivos y producto. La reacción podría proceder en la presencia de dicha capa, ya que una de las especies reaccionantes podría entrar y moverse en algún defecto de la red cristalina,, pues algunos compuestos de este tipo de reacciones son factibles de desviaciones estequiométricas, ya sea tipo "p" como el óxido de níquel o del tipo "n".

Las especies derivadas de uno de estos reactivos podrían migrar a través de la red cristalina como un ión.

TRANSFERENCIA DE MASA Y CALOR.

La rapidez de las reacciones heterogéneas puede ser considerada en términos de una fuerza predominante, la que depende de la termodinámica de la reacción y la resistencia -- que opone el sistema mismo dependiente del mecanismo de transferencia, porque la reacción incluye una situación física en el proceso de transferencia y del proceso químico relacionado en la reacción. Ambos contribuirán a la resistencia que opone el sistema en cuestión. Uno de los procesos podría llevarse a cabo mucho más rápido que el otro y por lo tanto, tener una -- contribución insignificante a la resistencia del sistema y entonces el otro mecanismo controlaría la reacción. En la determinación del mecanismo que controla la reacción se toman en --- cuenta dos extremos, un completo control de la reacción por un mecanismo del tipo de reacción química y otro proceso de transporte. Consecuentemente las características del tipo de control que se ejerce en la reacción por esos dos mecanismos, será lo - suficientemente diferente para que por simples experimentos se distinga el uno del otro. Sin embargo, éste no es el caso. --- Una reacción controlada por transferencia de masa y calor puede mostrar características específicas frecuentemente empleadas para identificar una reacción químicamente controlada.

Esas características son:

- a) Velocidad de la reacción, constante, por unidad de área del frente de reacción.
- b) Velocidad de la reacción realmente independiente de la velocidad del flujo de gas, una vez que se ha alcanzado cierto flujo crítico.
- c) Una elevada energía de activación de Arrhenius.
- d) Una relación lineal o no lineal entre la variación de la reacción y la presión parcial del producto gaseoso.

A continuación discutiremos esas características - con más detalle.

- a) Velocidad de la reacción, constante, por uni--

dad de área del frente de reacción.

Si una reacción de descomposición es químicamente controlada la velocidad de la reacción por unidad de área en el frente de reacción es constante. Se puede demostrar que la masa de una esfera bajo dichas condiciones de reacción, variarán según una ecuación de la forma:

$$\frac{m_t - m_\alpha}{m_o - m_\alpha}^{1/3} = (m^*)^{1/3} = 1 - \beta t \quad (25)$$

- m_o Masa inicial del reactivo compacto.
 m_t Masa intermedia de un sólido compacto.
 m_α Masa final de un reactivo compacto.
 β , Constante en una reacción químicamente controlada con unidades T^{-1} que para una reacción del tipo de descomposición tiene la forma:

$$\beta = \frac{K_c (P_{II})_{eq} - (P_{II})_g}{R \theta_g r_o \rho} \quad (26)$$

- m^* Masa fraccional.
 K_c Velocidad de la constante química LT^{-1}
 R Constante gaseosa en unidades mecánicas $cm^3 \text{ atm gmol}^{-1} \text{ } ^\circ K^{-1}$
 r_o Radio de la partícula esférica compacta L
 p Presión parcial (el subíndice II indica que es la presión parcial del producto gaseoso en el equilibrio y de la fase gaseosa).
 t Tiempo.
 θ Temperatura.

β , es una constante para cualquier esfera compacta bajo cualquier conjunto de condiciones experimentales. De ahí que la raíz cúbica de la masa fraccional de la esfera, cuya reacción es químicamente controlada variará linealmente con el tiempo. Gráficas lineales de $(m^*)^{1/3}$ contra el tiempo han sido obtenidas para muchas reacciones gas-sólido. Ello ha sido empleado para indicar que esas reacciones son químicamente contro-

ladas. No es necesario indicar que una reacción de descomposición térmica controlada por mecanismos de transporte dará otro tipo de gráfica muy diferente al utilizar las mismas variables en la construcción de la misma.

La siguiente ecuación:

(27)

$$3m^{*2/3} - 2m^* - 2(B_{iM})_{II} \left\{ 1 - m^* \right\} = 1 - \frac{6D_{II} \left\{ (P_{II}) \text{ eq} - (P_{II})_6 \right\} t}{R \theta_6 \int r_0^2}$$

es el antecedente para mostrar que la masa fraccional de la esfera reactante estará dada por una ecuación de la forma:

$$3(m^*)^{2/3} - 2m^* - 2(B_{iM})_{II} (1 - m^*) = 1 - \beta_2 t \quad \text{--- (28)}$$

en la cual la constante β_2 depende de las propiedades del sólido compacto y las condiciones experimentales. Es obvio que esta ecuación podría reagruparse de la siguiente forma:

$$(m^*)^{1/3} = f_i \left\{ 2^t (B_{iM})_{II} \right\} \quad \text{--- (29)}$$

β_2 Constante en una reacción controlada por transferencia de masa con unidades T^{-1} que en el caso de una reacción de descomposición térmica es de la forma.

D Coeficiente de difusión:

$$L^2 T^{-1}$$

y por lo tanto (B_{iM}) puede ser visto como un parámetro cuyo valor determina la forma de la curva de $(m^*)^{1/3}$ contra $\beta_2 t$. La gráfica 4 muestra series de curvas teóricas para reacciones controladas por transferencia de masa y graficadas de esta forma. Cuando $(B_{iM})_{II}$ es muy pequeña, la resistencia de la transferencia de masa, i_M debida a la difusión entre la película del producto poroso se vuelve importante y las curvas toman diversos tipos sigmoideos (forma de "s"). Cuando el valor de $(B_{iM})_{II}$ es grande, la ---

transferencia de masa al exterior de la esfera, afectada por una gran resistencia, las curvas obtienen una curvatura uniforme con una concavidad hacia abajo.

Para valores intermedios de $(B_{i_M})_{II} = 0.33$; la curva $(m^*)^{1/3}$ es lineal hasta que $(m^*)^{1/3}$ ha descendido a 0.4. El correspondiente valor de m es de 0.064. Después cuando $(B_{i_M})_{II}$ tiene este valor, la raíz cúbica de la masa fraccional variará con el tiempo linealmente para un 94% de la reacción. Sin embargo, si $(B_{i_M})_{II}$ cae entre los valores 0.25 y 0.5, la gráfica de $(m^*)^{1/3}$ será substancialmente lineal durante el primer 90% de la reacción.

Muchos investigadores que han avanzado en los mecanismos químicamente controlados, han reportado que las gráficas de $(m^*)^{1/3}$ son únicamente lineales durante el primer 90% de la reacción. Subsecuentes desviaciones de esa linearidad se consideran debido a errores experimentales o a la distorsión del frente de reacción.

Esas gráficas experimentales pueden casi siempre ser tomadas para indicar que la reacción es controlada por transferencia de masa especialmente si los valores usuales de $(B_{i_M})_{II}$ son tales que podríamos esperar que $(m^*)^{1/3}$ varíe linealmente durante la mayor parte de la reacción controlada por transferencia de masa.

El coeficiente de transferencia de masa para un sólido esférico compacto está dado por una ecuación de la forma

$$\frac{\alpha_{II}^d}{(D_{II})_G} = Sh = 2 + f(R_e, S_c) \quad (30)$$

en donde:

- $(D_{II})_G$ Es el coeficiente del gas desprendido.
 Sh Número de Sherwood =
 R_e Número de Reynolds para una esfera.
 ν Viscosidad cinemática.

- S_c Número de Schmidt.
 d Diámetro del sólido esférico.
 α Coeficiente de transferencia de masa en la superficie del sólido reaccionante (LT^{-1}).

Posteriormente se demuestra que el segundo término en la ecuación (30) es muy pequeño para las condiciones experimentales usadas en la mayoría de las investigaciones en esas --- reacciones. Podemos entonces escribir:

$$\frac{\alpha}{II} d \cong 2 (D_{II})_G \quad \text{--- (31)}$$

Si los poros de la capa de producto son lo suficientemente grandes para que la difusión de Knudsen sea ignorada, el coeficiente de difusión en la película de producto se puede relacionar al coeficiente de difusión en el seno de la fase gaseosa por una ecuación de la forma:

$$D_{II} = (D_{II})_G \left(\frac{\gamma}{\zeta} \right) \quad \text{--- (32)}$$

entonces:

$$(B_{i_M})_{II} = \frac{D_{II}}{\alpha_{II} r_0} = \frac{\gamma}{\zeta} \quad \text{--- (33)}$$

- γ Orificio fraccional en el sólido poroso.
 ζ Factor de rugosidad en el sólido poroso.
 r_0 Radio del sólido compacto esférico.

γ Para muchas de las reacciones consideradas varía entre 0.4 y 0.6 y ζ varía en el rango de 1.1 a 2.0. Entonces $(B_{i_M})_{II}$ variará en el intervalo de 0.20 a 0.55. La Fig. muestra que diversas gráficas de $(m^*)^{1/3}$ serán substancialmente lineales durante el primer 90% de la reacción de una reacción controlada por transferencia de masa tanto como $(B_{i_M})_{II}$ varíe en este rango.

La ecuación (7) también muestra que el valor de $(B_{i_M})_{II}$ y de ahí la forma de las curvas experimentales de $(m^*)^{1/3}$ es una propiedad de la película porosa del producto, lo cual significa que la forma de las curvas experimentales no serán afec-

tadas por cambios en la variación en el flujo de gas o en el tamaño del sólido. Este hecho incrementa la dificultad del uso de la forma de la curva de la reacción para distinguir entre reacciones químicamente controladas y reacciones donde el mecanismo está controlado por transferencia de masa.

La velocidad casi siempre puede ser usada siendo posible la determinación de la velocidad de las reacciones controladas por mecanismos de transporte a partir de los resultados experimentales independientes. La estimación puede ser comparada con la variación medida. Esos experimentos podrían adecuarse a la determinación del coeficiente de transferencia de masa en el exterior de la esfera y el coeficiente de difusión en la capa del producto poroso.

La determinación de este último coeficiente o de alguna otra propiedad tal como la superficie específica de la cual éste puede ser estimado, es algunas veces muy difícil. Determinaciones experimentales del coeficiente de transferencia de masa, por otra parte, han sido llevados a cabo siendo expresados los resultados en términos de correlaciones dimensionales tales como la ecuación (30).

Coefficientes de difusión en la fase gaseosa son requeridos antes de emplear esas correlaciones pero esos coeficientes pueden ser determinados a partir de las ecuaciones como las sugeridas por Gilliland y Hirschfelder. Esas ecuaciones están basadas en la teoría cinética de los gases y pueden ser empleadas para predecir los coeficientes de difusión de la fase gaseosa sin introducir un error demasiado grande.

De ahí que el coeficiente de transferencia de masa en la superficie del sólido, puede ser calculado a partir de una teoría estable y pueden ser usados para estimar la variación de la reacción asumiendo que es controlada por transferencia de masa. La ecuación:

$$\eta = \frac{\{(P_{II})_{eq} - (P_{II})_G\}}{4\pi D_{II} R \theta_G \left\{ \frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} + \frac{D_{II}}{\alpha_{II} r_0^2} \right\}} \quad (34)$$

muestra que las variaciones de cambio iniciales de una reacción de descomposición controlada por mecanismos de transporte están dadas por ecuaciones de la forma:

$$n_o = \frac{4 r_o^2 \alpha_{II}}{R \theta_G} f(p) \quad \text{--- (35)}$$

donde $f(p)$ es una función de la presión parcial en la fase gaseosa y de las condiciones del equilibrio. Podría ser importante una etapa química en el control de la variación de la reacción, el determinado experimentalmente iniciado con la variación de la pérdida de peso, será menor que el dado por la ecuación (35). El control químico no será considerado como una etapa que controle el mecanismo a menos que la variación inicial de la reacción sea significativamente baja, que con relación al valor teórico.

La siguiente ecuación muestra que la variación de la transferencia de masa y calor en la reacción de descomposición está dada aproximadamente por:

$$n = \frac{4 \pi r_o \sqrt{\left\{ (P_{II})_{eq} - (P_{II})_G \right\}}}{R \theta_G \left\{ \frac{1}{r} - 1 + \frac{\sqrt{\quad}}{r_o \mathcal{L}} \right\}} \quad \text{--- (36)}$$

es un parámetro difusivo que combina los efectos de la difusión y conducción en la capa de producto poroso, y \mathcal{L} es un parámetro convectivo que combina los efectos de la transferencia de masa y calor a la superficie del sólido. Entonces la variación inicial controlada por transferencia de masa y calor están dadas por la ecuación (35) excepto que el parámetro convectivo \mathcal{L} reemplaza el coeficiente de transferencia de masa, α_{II} . Esta substitución debe ser hecha antes que la reacción teórica y su relación de cambio puedan ser determinadas.

El parámetro \mathcal{L} está dado por la ecuación:

$$\frac{1}{\mathcal{L}} = \frac{1}{\alpha_{II}} - \frac{(P_{II})_{eq} H^2}{R R' \theta_G^3 h} \quad \text{--- (37)}$$

Antes de que pueda ser evaluado, el coeficiente de transferencia de calor de la muestra en el horno debe ser evaluado. Ambos calor por convección y radiación térmica, contribuyen a la transferencia de calor en la muestra. Los trabajos de Rowe, Claxton y Lewis pueden ser empleados para predecir el coeficiente de la transferencia de calor por convección como también el coeficiente de transferencia de masa. En términos de transferencia de calor, la ecuación es:

$$\frac{hd}{K_B} = Nu = 2 + 0.69 (Re)^{1/2} (Pr)^{1/3} \quad (38)$$

Una aproximación para el valor del coeficiente de radiación en la transferencia de calor puede ser obtenido aproximado el horno a un aislamiento completo, para apartar la muestra del contacto con el exterior y a más o menos la misma temperatura del gas. El coeficiente de radiación está dado por:

$$(h_{rad}) = 4 \epsilon \theta_G^3 \quad (39)$$

Sin embargo, aunque la transferencia de calor es importante en el control de la variación de la reacción, la forma de la curva puede todavía sugerir que la reacción es químicamente controlada. Esto se muestra en la siguiente ecuación:

$$3m^{*2/3} - 2m^* - 2 \frac{\Gamma}{r_o \lambda} (1-m^*) = 1 - \frac{6\Gamma \{(P_{II})_{eq} - (P_{II})_G\} t}{R \theta_G \rho r_o^2} \quad (40)$$

y que la relación del progreso de la reacción controlada por --- transferencia de masa y calor está dada aproximadamente por:

$$3(m^*)^{2/3} - 2m^* - 2 \frac{\Gamma}{r_o \lambda} (1-m^*) = 1 - \beta_3 t \quad (41)$$

y en donde:
$$\beta_3 = \frac{6\Gamma \{(P_{II})_{eq} - (P_{II})_G\}}{R \theta_G \rho r_o^2} \quad (42)$$

β_3 es una constante similar a β_2 , pero con Γ reemplazando al coeficiente de difusión D_{II} . De ahí que la forma de las curvas de la reacción para reacciones de transferencia

de masa y calor puedan ser idénticas a aquéllas reacciones controladas por mecanismos de transferencia. En particular, si $\frac{r}{r_0 \Lambda}$ varía en el rango de 0.20 a 0.5 una reacción de transferencia de masa y calor también dará una gráfica lineal de $(m^*)^{1/3}$ vs. tiempo.

El parámetro difusivo Γ dado por la ecuación:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{D_{II}} + \frac{(P_{II})_{eg} H^2}{RR' \theta_G^3 K} \quad (43)$$

y entonces nosotros necesitamos estimar el coeficiente de difusión del CO_2 en el NiO. Con partículas muy finas probablemente la difusión a través del NiO sea la difusión de Knudsen. En una revisión de la difusión a través de sólidos porosos Satterfield y Sherwood encontraron la siguiente fórmula dimensional para el coeficiente de difusión de Knudsen en un sólido poroso:

$$D = 19\,400 \frac{\gamma^2}{\zeta_s \rho_p} \sqrt{\frac{\theta}{M}} \quad (44)$$

en donde D es medida en $cm^2 \text{ seg}^{-1}$, γ = porosidad ρ_p es la densidad aparente del sólido poroso en $grs. \text{ cm}^{-3}$, S es el área de la superficie específica del sólido poroso en $grs^{-1} \text{ cm}$, θ es la temperatura absoluta en la escala centígrada, M es el peso molecular y ζ es un factor empírico de rugosidad.

Podemos entonces visualizar que en una reacción controlada por transferencia de masa y calor, la reacción de interfase puede parecer moviéndose a una variación constante aunque la temperatura de la reacción varíe durante el experimento. Tal parece que estas variaciones constantes de avance no pueden en sí mismas, ser empleadas para indicar que las reacciones son qumicamente controladas.

Efecto de la velocidad del gas.-

El efecto sobre la velocidad de la reacción con -

respecto a la variación del flujo de gas empleado para remover a los productos sólidos a través del horno, es frecuentemente tomado para establecer la naturaleza de la variación del proceso que controla la reacción. Cuando la velocidad del flujo es baja, la relación de cambio de la reacción se encuentra que es fuertemente dependiente de la velocidad. Incrementando la velocidad del flujo tiene menos y menos efecto sobre la variación de la reacción hasta que se establece una condición de equilibrio cuando la velocidad de la reacción es virtualmente independiente de la velocidad del gas.

Normalmente se considera que en la fase gaseosa, la transferencia de masa no puede ser importante por lo que respecta a la variación de la reacción una vez que la condición de equilibrio ha sido establecida. Como Warner lo puntualizó, - las relaciones de cambio del flujo de gas en la región de esta condición de equilibrio (plateau), son muy bajas como para tener un efecto significativo sobre el coeficiente de transferencia de masa en la muestra.

$$\frac{\alpha_{II} d}{(D_{II})_G} = Sh = 2 + 0.69 (Re)^{1/2} (Sc)^{1/3} \quad (45)$$

La ecuación (45) muestra que un incremento en el número de Reynolds del sólido compacto de 1 a 2 incrementará el número de Sherwood de 2.69 a 2.97. De ahí que doblando la velocidad del gas se incrementará el coeficiente de transferencia de masa por cerca de un 15%. Si la reacción es controlada exclusivamente por transferencia de masa la variación inicial será incrementada en un 15%. Durante un largo período de la reacción, la resistencia de transferencia de masa de la capa del producto poroso será también importante y el promedio de la variación será incrementado al menos 7%. Ya que la reproducibilidad de los resultados en corridas individuales es de este orden, no es raro pensar que la velocidad del gas se haría patente tomando en cuenta que la reacción es exclusivamente controlada por transferencia de masa.

A elevados valores del número de Reynolds, donde la relación de cambio de la reacción variará con la velocidad del gas que entra al reactor, la turbulencia haría muy difícil el empleo de la termobalanza, para determinar el cambio de peso del sólido reactante, pero se pueden emplear técnicas, como la que ahora nos ocupa, donde se utilizan reactores cilíndricos y lecho fluidizado.

La razón para la observación de la velocidad de la reacción cuando la velocidad del gas es baja, puede entenderse una vez que se visualice que el gas fluidizante de la cama - en el horno tiene varias funciones; entre ellas, se dice que -- estabiliza el coeficiente de transferencia de masa de la muestra. Si el gas desprendido (CO_2) no es removido con la suficiente rapidez, la velocidad de la reacción será lenta de ahí - la necesidad de control del flujo de gas a lo largo de la reacción dentro del reactor. La relación de cambio de este mecanismo que controla la reacción es un tanto cuanto diferente a la - transferencia de masa a través de la capa que rodea a la muestra. Esta diferencia se describirá a continuación para nuestra reacción de descomposición.

La velocidad de la reacción controlada por transferencia de masa en la capa que rodea a la muestra, está dada -- por la siguiente expresión:

$$n = \frac{4\pi r^2 \alpha_{II}}{R\theta} \left\{ (P_{II})_{eq} - (P_{II})_{G,b} \right\} \quad (46)$$

en donde $(P_{II})_{G,b}$ representa un promedio de la presión parcial del producto gaseoso en la fase gaseosa alrededor de la muestra. Esto es normalmente considerado igual al producto de la presión parcial del gas fluidizante entrando al horno $(P_{II})_G$, pero la - presión parcial del producto gaseoso rodeará la esfera del sólido debido a la reacción. Si tomamos en cuenta que el gas fluidizante y el producto gaseoso están perfectamente mezclados, la presión parcial del producto gaseoso alrededor de la esfera será $(P_{II})_G + \frac{n}{N} P_t$ donde N es la relación de cambio del flujo - molar del gas de remoción. Por lo tanto, la presión parcial a-

parente del producto gaseoso alrededor del producto sólido está dado por:

$$(P_{II})_{G,b} = (P_{II})_G + 1/2 \frac{\dot{n}}{N} P_t \quad \text{--- (47)}$$

La relación de cambio actual de transferencia de masa de la reacción está dado por:

$$\dot{n} = \frac{4 \pi r^2 \alpha_{II}}{R\theta} \left\{ (P_{II})_{eq} - (P_{II})_G - 1/2 \frac{\dot{n}}{N} \right\} P_t \quad \text{(48)}$$

Después de algunas transformaciones algebraicas tenemos:

$$\frac{\dot{n}}{(P_{II})_{eq} - (P_{II})_G} = \frac{1}{\frac{R\theta}{4 \pi r^2 d_{II}} + \frac{P_t}{2N}} \quad \text{--- (49)}$$

Cuando la velocidad del flujo del gas de remoción a través del horno es baja, el segundo término en el cociente - del lado derecho es grande y:

$$\frac{\dot{n}}{(P_{II})_{eq} - (P_{II})_G} = \frac{2N}{P_t} \quad \text{--- (50)}$$

i.e. La velocidad de la reacción es proporcional a la velocidad del flujo del gas de remoción (fluidizante). --- Cuando dicha relación de cambio del gas removiente es alta, casi siempre el segundo término es mínimo y la ecuación (49) se convierte en una ecuación común de transferencia de masa. Esto ocurre cuando el número de Reynolds tiene todavía un valor bajo y cuando varía la relación de cambio del flujo de gas tendrá todavía un pequeño efecto en el coeficiente de transferencia de masa. La velocidad de la reacción mostrará una región de equilibrio (plateau) en la cual se sufre sólo pequeños cambios en la velocidad del flujo de gas. La Fig. 5 muestra la relación entre la velocidad de la reacción y la variación del flujo del gas para una capa externa hipotética en el producto en una reac-

ción controlada por transferencia de masa. El gas fluidizante es aire, el horno un tubo de 5 cm de diámetro y la muestra una esfera de 1 cm. de diámetro. Los siguientes datos se emplearon para construir la curva: temperatura del gas 1 000°K.

$$R = 82.03 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$M_{\text{aire}} = 30$$

$$\text{aire} = 5 \times 10^{-4} \text{ gr seg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$(D_{II})_G = 1 \text{ cm}^2 \text{ seg.}$$

Se puede ver que la velocidad de la reacción está muy poco afectada por la velocidad del flujo de gas, una vez que éste último ha excedido el valor de 1 litro min^{-1} . Por lo tanto, casi la velocidad de una reacción controlada exclusivamente por una capa externa, producto de transferencia de masa puede ser -- virtualmente independiente de la velocidad del flujo de gas en el rango de flujos experimentales normalmente empleados. Una -- región con condiciones de equilibrio no puede ser por lo tanto tomada para indicar que la resistencia a la transferencia de masa a la capa exterior es un factor mínimo en el control de la -- variación de la reacción.

Energía de activación de Arrhenius muy elevada.-

De acuerdo con la teoría clásica de la cinética para reacciones químicas la velocidad de una reacción varía exponencialmente con la temperatura. De ahí que la velocidad de la reacción cambie exponencialmente con la temperatura. Esa velocidad a la temperatura θ está dada por:

$$(n)_\theta = n_0 \exp \left(\frac{-E}{R\theta} \right) \quad \text{--- (51)}$$

E , tiene unidades de energía por gramo mol y es usualmente llamada "energía de activación de Arrhenius de la reacción". La velocidad del coeficiente de difusión con la temperatura, puede ser descrita por una ecuación similar de energía de activación para la difusión, siendo alrededor de 5 a 10 Kcal (grm.mol) $^{-1}$.

La energía de activación para la reacción podría ser considerablemente mayor que ésta, la teoría clásica cinética sugiere que la reacción es controlada por un proceso químico. Las ecuaciones controladas por transporte pueden casi siempre exhibir muy altas energías de pseudo-activación como se mostrará para las reacciones de descomposición.

La siguiente ecuación muestra que el tiempo total para la descomposición de un pellet esférico:

$$3m^{*3/2} - 2m^* - 2 \frac{\Gamma}{r_0 \Lambda} (1 - m^*) = 1 - \frac{6\Gamma \{ [P_{II}]_{eq} - [P_{II}]_0 \} t}{R \theta_0 \rho r_0^2} \quad (52)$$

la descomposición, la cual es controlada por transferencia de masa y calor está dada por:

$$\frac{6\Gamma \{ [P_{II}]_{eq} - [P_{II}]_0 \} t_r}{R \theta_0 \rho r_0^2} = 1 + \frac{2\Gamma}{r_0 \Lambda} \quad (53)$$

Cuando la presión parcial del producto gaseoso en el horno es cero, el promedio de la velocidad del frente de reacción, tomando en cuenta que se mueve a velocidad constante está dada por:

$$v = \frac{6\Gamma [P_{II}]_{eq}}{\left(1 + \frac{2\Gamma}{r_0 \Lambda}\right) R \theta_0 \rho r_0} \quad (54)$$

$(p_{II})_{eq}$ cambia rápidamente con la temperatura y su valor está dado por:

$$(P_{II})_{eq} = P_0 \exp \left\{ \frac{S}{R'} - \frac{H}{R' \theta_G} \right\} \quad (55)$$

por lo tanto, la variación de la velocidad del frente de reacción con la temperatura, está dado por una ecuación de la forma:

$$(v_r)_0 = \frac{6\Gamma \exp \left\{ \frac{S}{R'} \right\}}{\left(1 + \frac{2\Gamma}{r_0 \Lambda}\right) R \theta_0 \rho r_0^2} \exp \left\{ \frac{-H}{R' \theta_0} \right\} \quad (56)$$

El valor de $\frac{\Gamma}{\theta_G (1 + 2 \Gamma/r_0)}$ no cambia mucho

con la temperatura. Dentro del mismo intervalo de temperatura, la magnitud de $\exp\left\{\frac{-H}{R\theta_G}\right\}$ se incrementa alrededor de 30 veces y de ahí que su cambio sea ciertamente muy significativo.

La ecuación (56) demuestra que la energía de activación determinada por la gráfica del logaritmo de la velocidad de interfase de la reacción contra el inverso de la temperatura absoluta del horno será un pseudo energía de activación. Esto será de hecho, el calor de reacción H, y muchos investigadores que han determinado energías de activación por esta forma han reportado que son iguales al calor de reacción.

Por lo tanto reacciones de este tipo controladas exclusivamente por procesos de transporte pueden exhibir aparentemente energías de activación muy altas. La determinación experimental de dichas energías de activación altas, no puede ser considerada para indicar que una reacción es controlada por un proceso químico.

Efecto de la variación de la presión parcial de un producto gaseoso.-

En la medida que la presión parcial del producto gaseoso alrededor del producto sólido se incrementa, la velocidad de la reacción decrece.

De ahí que el efecto sobre la relación de cambio de la reacción producida por el cambio de la presión parcial del producto gaseoso alrededor del sólido en reacción, no sea usado para distinguir entre esos dos mecanismos de control. En algunos casos la velocidad de la reacción no decrece en una forma lineal con relación al incremento de la presión parcial del gas -- que rodea al sólido en descomposición, lo cual está en contraposición de la ecuación (36). Esta ecuación está basada en la relación lineal entre la temperatura y la presión parcial de equilibrio en el frente de reacción (se puede hacer una aproximación válida cuando la diferencia de temperatura entre el frente de -- reacción y el gas es pequeña). Como la temperatura en la fase -

gaseosa incrementa la velocidad de la reacción también se incrementa lo mismo que la diferencia de temperatura. Por lo tanto, la ecuación (36) no es exacta a altas temperaturas y la velocidad de la reacción ya no es una relación lineal de la presión parcial del producto gaseoso. El descubrimiento experimental de dicha no linealidad de la reacción, no puede ser empleada para distinguir entre una reacción controlada por mecanismos de transporte y una reacción controlada por procesos químicos.

La discusión anterior es aplicable únicamente a experimentos en los cuales la presión total en la zona de reacción se conserva constante.

Pero como en nuestro experimento existirán algunas variaciones, el efecto del cambio de la presión total en los coeficientes de difusión será considerado.

DISCUSION Y RESUMEN DE LOS MECANISMOS QUE CONTROLAN LA REACCION.

Discusión.-

Ha sido mostrado que muchas de las características de reacciones topoquímicas, químicamente controladas son -- similares a aquellas reacciones topoquímicas controladas por -- mecanismos de transporte. Es en extremo difícil determinar cuál mecanismo está controlando la velocidad de la reacción usando -- los resultados de experimentos en los cuales simples esferas --- reaccionan a temperaturas constantes aplicando las presiones parciales. Si los resultados de esos experimentos se usan para predecir las relaciones de cambio de las reacciones en procesos industriales, es necesario conocer el mecanismo de la reacción. Por ejemplo, bajo condiciones experimentales, el número de Sherwood normalmente empleado para una esfera simple es 2. Para la misma partícula reaccionando en procesos industriales que emplean camas empacadas el número de Sherwood puede superar muchas veces este valor.

Si la reacción de la partícula es controlada por transferencia de masa, su reactividad en cama empacada podría ser

algo diferente de su reactividad en experimentos con simples esferas. Por otra parte, si la reacción es químicamente controlada, no se encontrará alguna diferencia significativa en la reactividad.

En la determinación del mecanismo controlante para una reacción gas-sólido del tipo aquí considerado, debe ser realizado por ambos caminos químicos y fenómenos de transporte que participaron en el control de la reacción y su relación de cambio. La contribución hecha por los fenómenos químicos no puede ser determinada independientemente de los fenómenos de transporte.

Resumen de Mecanismos.-

Ecuación de Conservación. La figura 6 representa una reacción topoquímica gas-sólido en un sólido compacto. La reacción se lleva a cabo sobre una interfase esférica separando el producto sólido y las fases reactantes. Como la reacción procede en una interfase esférica, la relación de cambio de su radio puede ser determinada considerando la conservación de las especies sólidas consideradas originales. La ecuación resultante es de la forma:

$$\dot{n} = -4 \pi \rho r^2 \frac{dr}{dt} \quad \text{--- (57)}$$

En donde n es la relación de cambio molar a la cual el sólido original reacciona y ρ es la densidad molar del sólido compacto inicial. Esta ecuación se conserva tanto como la reacción permanezca topoquímica sea cual fuere el mecanismo controlante. Para cada diferente mecanismo de control, ecuaciones posteriores pueden ser derivadas para mostrar como la relación de cambio de la reacción varía con el radio del frente de la reacción. Cada ecuación puede ser combinada con la ecuación de conservación en el campo de una ecuación diferencial para el radio del frente de reacción. Esto se hará a continuación para los mecanismos de control.

Reacciones químicamente controladas.-

A cualquier temperatura, la velocidad a la cual la descomposición química se lleva a cabo, es constante. La reacción se llevará a cabo a una relación de cambio proporcional a la presión parcial del producto gaseoso en el frente de reacción. Si el producto sólido poroso no ofrece resistencia al paso del gas, esta presión será igual a la presión parcial en el seno de la fase gaseosa. Como no ocurre la reacción --- cuando esta presión es igual a la presión de equilibrio, la relación de cambio por unidad de área de la reacción total del frente de reacción está dado por:

$$\dot{n} = \frac{Kc}{R \theta_G} \left\{ (P_{II})_{eq} - (P_{II})_G \right\} \quad \text{--- (58)}$$

Para obtener la reacción total, esta expresión debe ser multiplicada por el área del frente de reacción. Entonces:

$$\dot{n} = 4\pi r^2 \frac{Kc}{R \theta_G} \left\{ (P_{II})_{eq} - (P_{II})_G \right\} \quad \text{--- (59)}$$

eliminando \dot{n} de las ecuaciones (58) y (59) obtenemos la siguiente ecuación diferencial para r^* el radio fraccional ($r^* = \frac{r}{r_0}$)

$$\frac{dr^*}{dt} = - \frac{Kc \left\{ (P_{II})_{eq} - (P_{II})_G \right\}}{R \theta_G r_0 \rho} \quad \text{--- (60)}$$

Esta ecuación muestra que el frente de reacción se mueve a velocidad constante.

Ya que $r^* = m^{*1/3}$, la siguiente ecuación puede ser derivada para mostrar cómo la masa fraccional varía con el tiempo:

$$(m^*)^{1/3} = 1 - \frac{Kc \left\{ (P_{II})_{eq} - (P_{II})_G \right\} t}{R \theta_G r_0 \rho} \quad \text{--- (61)}$$

Reacciones controladas por transferencia de masa y difusión.-

Aquí se toma en cuenta que la difusión del CO_2 a

través de la capa de NiO al exterior de la esfera es lo suficiente lento para sólo controlar la variación de la reacción. En otra situación, la reacción es controlada por un proceso químico - y por uno de transporte. La relación de cambio de la ecuación es más fácilmente formulada en términos del concepto de resistencia a la transferencia de masa; esto se toma en cuenta que la relación total de cambio de la masa transferida para un gas, está dada por una ecuación de la forma:

$$\dot{n} = \frac{\Delta P}{R \theta \Omega_M} \quad (62).$$

Donde el radio del frente de reacción es r , la resistencia a la transferencia total de masa es:

$$(\Omega_M)_{II} = \frac{1}{4\pi D_{II}} \left\{ \frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right\} + \frac{1}{4\pi \alpha_{II} r_0^2} \quad (63)$$

Por lo tanto, la relación de cambio de la reacción está dada por:

$$\dot{n} = \frac{\{ [P_{II}]_{e_1} - [P_{II}]_e \}}{\frac{R\theta_e}{4\pi D_{II}} \left[\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} + \frac{D_{II}}{\alpha_{II} r_0^2} \right]} \quad (64)$$

(Esta ecuación considera que la reacción se lleva a cabo en un estado cuasi-estable. Esto es justificado, ya que la conservación total del producto gaseoso en los poros del producto sólido es ínfimo comparado con el flujo difundente a través de la cáscara de producto. La ecuación también considera que el coeficiente de difusión no es función de la presión del gas y que el flujo del gas de remoción no afecta. Los errores introducidos por esas consideraciones serán muy pequeños bajo muchas situaciones).

La ecuación diferencial del radio fraccional que resulta de esto es:

$$\left\{ r^* - r^{*2} \left[1 - \frac{D_{II}}{\alpha_{II} r_0} \right] \right\} \frac{dr^*}{dt} = \frac{D_{II} \{ [P_{II}]_{eq} - [P_{II}]_0 \}}{R \theta_0 \rho r_0^2}$$

(65)

Y la siguiente ecuación resulta para la masa fraccional:

$$3m^{* \frac{3}{2}} - 2m^* - 2(B_{II}) \{ 1 - m^* \} = 1 - \frac{6D_{II} \{ [P_{II}]_{eq} - [P_{II}]_0 \} t}{R \theta_0 \rho r_0^2} \quad (66)$$

Reacción controlada por transferencia de masa y calor.-

Si la transferencia de calor es importante en el control de la variación de la reacción, la temperatura del frente de reacción no será el mismo que el de la fase gaseosa que rodea la esfera. La relación de cambio de la reacción puede ser predicha combinando las ecuaciones de conservación para calor y masa, con la relación de equilibrio entre la temperatura y la presión parcial del producto gaseoso. En general, la temperatura del frente de reacción variará a lo largo de la reacción, de tal manera que el proceso de transferencia de calor será inestable. Una solución formal de este problema será excesivamente complicada, pero un pequeño error será introducido si el proceso es considerado que se lleva a cabo bajo condiciones estables. Sin embargo, métodos numéricos son necesarios si las relaciones de equilibrio verdadero son empleadas, ya que la presión parcial es una función exponencial de la temperatura.

Cuando la temperatura del frente de reacción es únicamente un tanto diferente de la temperatura del gas, una relación lineal de equilibrio puede ser empleada.

Esto da la posibilidad de la derivación de una ecuación explícita para la masa fraccional de la esfera. Siguiendo un argumento similar al usado para la reacción controlada por difusión y transferencia de masa. La relación de cambio de la reacción, está dada por la ecuación:

$$n = \frac{4D_{II} \{ [P_{II}]_R - [P_{II}]_G \}}{R\theta_G \left\{ \frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} + \frac{D_{II}}{\alpha_{II} r_0^2} \right\}} \quad (67)$$

En donde $(P_{II})_R$ es la presión parcial del producto gaseoso en el frente de reacción. Esto es ahora diferente de $(P_{II})_{eq}$ el cual es la presión de equilibrio a la temperatura del seno de la fase gaseosa.

Bajo condiciones no isotérmicas, esta ecuación es errónea, ya que ambas temperaturas y coeficiente de difusión variarán a través de la cáscara de NiO. El coeficiente de difusión se incrementa con la temperatura y por lo general la relación de cambio variará un poco.

La transferencia de calor en el frente de reacción está dado por:

$$\dot{q} = \frac{4\pi K(\theta_R - \theta_G)}{\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} + \frac{K}{h r_0^2}} \quad (68)$$

La ecuación de conservación de calor y el frente de reacción nos da:

$$\dot{q} = -H\dot{n} \quad (69)$$

Usando una relación lineal entre la temperatura del frente de reacción y la presión de equilibrio de la descomposición obtenemos:

$$(P_{II})_R = (P_{II})_{eq} + a(\theta_R - \theta_G) \quad (70)$$

Eliminando \dot{q} y \dot{n} entre ecuaciones (67), (68) y (69) obtenemos después una relación entre la temperatura y la -

presión en el frente de reacción:

$$[P_{II}]_R - [P_{II}]_6 = - \left\{ \frac{\frac{1}{r^*} - 1 + \frac{D_{II}}{\alpha_{II} r_0}}{\frac{1}{r^*} - 1 + \frac{k}{hr_0}} \right\} \frac{R\theta_6 K}{H D_{II}} (\theta_R - \theta_6) \quad (71)$$

Eliminando $(P_{II})_R$ entre las ecuaciones (70) y (71) obtenemos la siguiente expresión para la temperatura del frente de reacción:

$$\theta_6 - \theta_R = \frac{[P_{II}]_{eq} - [P_{II}]_6}{\left\{ \frac{\frac{1}{r^*} - 1 + \frac{D_{II}}{\alpha_{II} r_0}}{\frac{1}{r^*} + \frac{k}{hr_0} - 1} \right\} \frac{R\theta_6 K}{H D_{II}} + a} \quad (72)$$

Substituyendo en la ecuación (68) obtenemos la relación de cambio de la reacción como:

$$\dot{n} = \frac{[P_{II}]_{eq} - [P_{II}]_6}{\frac{1}{4\pi r_0} \left\{ \frac{R\theta_6}{D_{II}} \left[\frac{1}{r^*} - 1 + \frac{D_{II}}{\alpha_{II} r_0} \right] + \frac{\alpha H}{K} \left[\frac{1}{r^*} - 1 + \frac{k}{hr_0} \right] \right\}} \quad (73)$$

la cual puede ser nuevamente arreglada y transformada a:

$$\dot{n} = \frac{4\pi r_0 \{ [P_{II}]_{eq} - [P_{II}]_G \}}{\left[\frac{R\theta_G}{D_{II}} + \frac{aH}{k} \right] \left\{ \frac{1}{r^*} - 1 + \frac{\frac{R\theta_G}{D_{II}} + \frac{aH}{k}}{\left[\frac{R\theta_G}{D_{II}} + \frac{aH}{k} \right] r_0} \right\}} \quad (74)$$

Definiendo dos nuevos parámetros de transporte, un parámetro difusivo

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{D_{II}} + \frac{aH}{R\theta_G h} \quad (75)$$

un parámetro convectivo Λ

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\alpha_{II}} + \frac{aH}{R\theta_G h} \quad (76)$$

Por lo tanto, podemos arreglar nuevamente la ecuación (74) a:

$$\dot{n} = \frac{4\pi r_0 \Gamma \{ [P_{II}]_{eq} - [P_{II}]_G \}}{R\theta_G \left\{ \frac{1}{r^*} - 1 + \frac{\Gamma}{r_0 \Lambda} \right\}} \quad (77)$$

La ecuación tiene exactamente la misma forma que la ecuación (64); el modelo isotérmico que relaciona difusión y transferencia de masa, excepto que Γ es escrita en lugar de D_{II} y Λ es escrita en lugar de α_{II} . Por lo tanto, la siguiente ecuación puede ser derivada de la masa fraccional para la esfera reaccionante:

$$3m^{* \frac{2}{3}} - 2m^{*} - 2 \frac{\Gamma}{r_0 \lambda} (1 - m^{*}) = 1 - \frac{6 \Gamma \left\{ [P_{II}]_{eq} - [P_{II}]_c \right\} t}{R \theta_0 \rho r_0^2} \quad (78)$$

El valor de a , puede ser determinado de la relación de equilibrio verdadero. Este es normalmente de la -- forma:

$$(P_{II})_R = P_0 \exp \left\{ \frac{S}{R'} - \frac{H}{R' \theta_R} \right\} \quad (79)$$

a , es la pendiente de esta relación y así es que:

$$a = \left\{ \frac{\partial [P_{II}]}{\partial \theta} \right\}_c = P_0 \exp \left\{ \frac{S}{R'} - \frac{H}{R' \theta_0} \right\} \times \left(\frac{H}{R' \theta_0^2} \right) = [P_{II}]_{eq} \left(\frac{H}{R' \theta_0^2} \right) \quad (80)$$

Los dos parámetros de transporte están dados por:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{D_{II}} + \frac{[P_{II}]_{eq} H^2}{R R' \theta_0^3 K} \quad (81)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\alpha_{II}} + \frac{[P_{II}]_{eq} H^2}{R R' \theta_0^3 h} \quad (82)$$

SIMBOLOGIA EMPLEADA PARA LA DERIVACION DE
ECUACIONES

d	Diámetro del compacto esférico (L)
D	Coefficiente de difusión ($L^2 T^{-1}$)
E	Energía de activación (H M^{-1})
h	Coefficiente de transferencia de calor a la superficie de un sólido compacto en descomposición: ($\text{H L}^{-2} T^{-1} \phi^{-1}$)
H	Calor de reacción (H M^{-1})
k	Conductividad térmica del producto sólido: ($\text{H L}^{-1} T^{-1} \phi^{-1}$)
K_F K_B	Constantes químicas de variación (LT^{-1})
K_C	Constante de variación química (LT^{-1})
m_o, m_t, m_x	Masa inicial, intermedia y final de un compacto reaccionante M.
\dot{n}	Velocidad (relación de cambio) (MT^{-1})
\dot{n}''	Velocidad por unidad de área del frente de reacción: ($ML^{-2} T^{-1}$)
\dot{N}	Variación del flujo total molar del gas removente en el reactor: (MT^{-1})
P_o	Constante de presión (latm)
p	Presión parcial (atm)
P_t	Presión total (atm)
\dot{q}	Variación de la transferencia de calor a un compacto reaccionante (H T^{-1})
r	Radio del frente de reacción (L)
r_o	Radio del compacto esférico (L)
R	Constante gaseosa en unidades mecánicas: ($\text{cm}^3 \text{ atm g mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
R'	Constante gaseosa en unidades de calor ($\text{cal g mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
s	Area de superficie específica en un sólido poroso: ($L^2 M^{-1}$)

S	Cambio de entropía para la reacción ($\text{H M}^{-1} \text{ } \phi^{-1}$)
t	Tiempo (τ)
t_r	Tiempo total de reacción (τ)
v_G	Velocidad lineal de paso del gas por el sólido reactante.
v_r	Velocidad del frente de reacción.
α_1	Coefficiente de transferencia de masa a la superficie del compacto reactante.
β_1	Constante en una reacción químicamente controlada para una reacción de descomposición: $\beta_1 = \frac{Kc}{R \theta_G r_o \rho} \left\{ (P_{II})_{eq} - (P_{II})_G \right\}$
β_2	Constante en una reacción controlada por transferencia de masa para una reacción de descomposición: $\beta_2 = \frac{6 D_{II}}{r_o} \left\{ (P_{II})_{eq} - (P_{II})_G \right\}$
β_3	Constante en una reacción controlada por transferencia de masa y calor para una reacción de descomposición: $\beta_3 = \frac{6 \Gamma}{R \theta_G r_o^2} \left\{ (P_{II})_{eq} - (P_{II})_G \right\}$
Γ	Parámetro difusivo: $\left\{ \frac{1}{D_{II}} + \frac{(P_{II})_{eq} H^2}{RR' \theta_G^3 K} \right\}^{-1}$ ($L^2 T^{-1}$)
θ	Temperatura ϕ
λ	Parámetro convectivo: $\left\{ \frac{1}{\alpha_{II}} + \frac{(P_{II})_{eq} H^2}{RR' \theta_G^3 h} \right\}^{-1}$ (LT^{-1})
ρ	Densidad molar (ML^{-3})
σ	Constante de Stefan-Boltzman ($\text{H L}^{-2} \text{ T}^{-1} \phi^{-4}$)
μ	Viscosidad del gas ($ML^{-1} T^{-1}$)
r_M	Resistencia a la transferencia de masa (τL^{-3})

Variables Adimensionales:

b	Factor estequiométrico.
B_{iM}	Módulo de Biot para la transferencia de masa.
K_{eq}	Constante de equilibrio.
m^*	Masa adimensional para el compacto reaccionante.
Nu	Número de Nusselt.
Pr	Número de Prandtl
Sc	Número de Schmidt.
Sh	Número de Sherwood.
Re	Número de Reynolds.
r^*	Radio adimensional del frente de reacción.
γ	Fracción orificio en un sólido poroso.
ζ	Factor de rugosidad en un sólido poroso.
ϵ	Emisividad.

Sufijos:

b	Valor en la fase gaseosa alrededor de la muestra.
G	Valor del gas fluyente a través del horno.
R	Valor en el frente de reacción.
II	Valor del producto gaseoso.
I	Valor del gas reactante.
O	Valor en el comienzo de la reacción.
\emptyset	Valor a la temperatura \emptyset .
	Tiempo
M	masa
L	Longitud
Φ	calor.
\emptyset	Temperatura.

Fig. 4 Curvas teóricas de $(m^*)^{1/3}$ vs. $\beta_2 t$ para una reacción controlada por transferencia de masa.

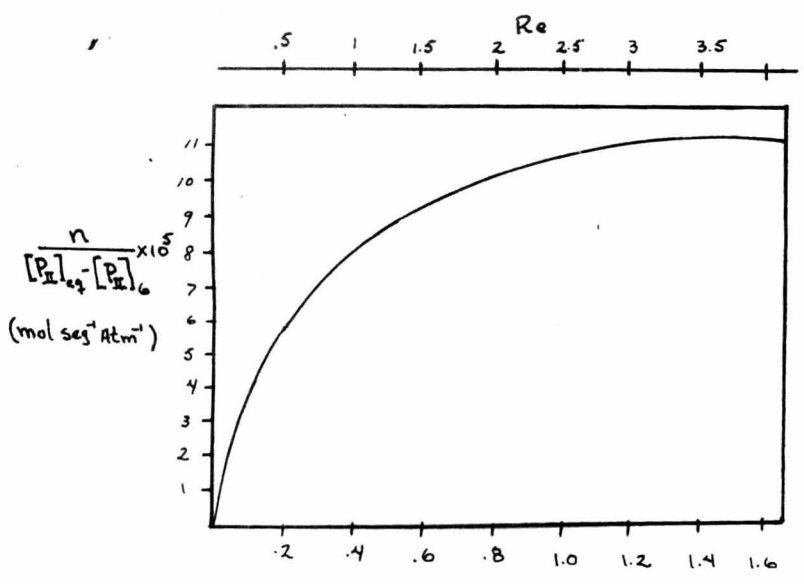
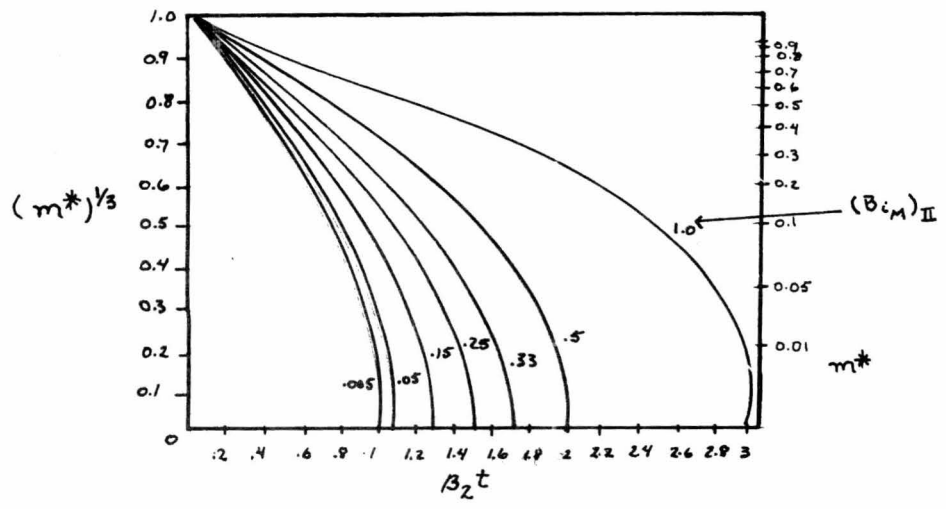
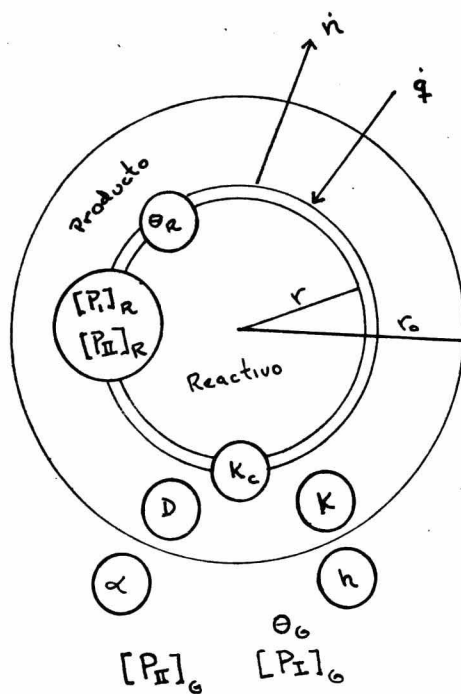


Fig. 5 Velocidad del Flujo (Lt min^{-1})
Variación teórica de una reacción controlada por reacción de interfase y transferencia a través de la capa reaccionante.

Fig. 6 Diagrama esquemático de la reacción de un sólido compacto.



SISTEMA DE LECHO FLUIDIZADO.

En esta sección se examinará el comportamiento de los sistemas que se usan para llevar a cabo las reacciones gas-sólido, que pueden ser clasificados dentro de los siguientes grupos:

1. Camas empacadas fijas y con movimiento.
2. Camas fluidizadas y sistemas de transporte neumático.

Los procesos de cama fija son un conjunto de operaciones en las cuales no hay movimiento de sólidos con respecto a ellos o en relación con las paredes del reactor. El reactor se carga con los sólidos y los reactivos gaseosos que se pasan a través de la cama de sólidos. Hacia el final del período de reacción, los sólidos que han reaccionado son removidos del reactor y empieza un nuevo ciclo.

Los reactores de cama con movimiento consisten en que los sólidos son transportados a través de la zona de reacción bajo la acción de la gravedad.

En sistemas fluidizados, una cama de sólidos finamente divididos es suspendida y agitada por una corriente ascendente de gas o líquido. A velocidades lentas de gas, el efecto de suspensión de la cama es insignificante y el sistema se comporta del mismo modo que los líquidos en ebullición.

Con un incremento en la velocidad, la proporción de las partículas arrastradas por la corriente de gas, se incrementa hasta un punto en que todas las partículas son llevadas por transporte neumático.

Flujo de fluidos en camas fluidizadas.-

La naturaleza de la fluidización puede ser ilustrada considerando el flujo de gas que pasa a través de una cama empacada de sólidos (Fig. 11) a velocidades bajas del flujo cualquier incremento en la velocidad del gas se reflejará en un correspondiente incremento en la caída de presión a través de la cama como lo predice la ecuación de Ergun:

$$\frac{g_C \Delta P}{L} = 150 \frac{(1 - E)^2}{E^3} \frac{\mu \mu_o}{(\phi_s d_p)^2} + 1.75 \frac{(1 - E)}{E^3} \frac{\rho_o \mu_o^2}{\phi_s d_p}$$

(83).

A medida que la velocidad del fluido aumenta gradualmente, se alcanzará una cierta rapidez de flujo en la cual la caída de presión a través de la cama es igual al peso de las -- partículas.

En esta etapa las partículas se habrán acomodado de tal manera que se ofrezca la menor resistencia al paso del fluido y la cama se expande (Fig. 11 a).

La expansión continúa si se aumenta aún más la velocidad del gas hasta que la cama adquiera el arreglo más separado -- posible. A velocidades aún más grandes, las partículas quedan suspendidas en la corriente de gas y en estas condiciones se dice que la cama está fluidizada (Fig. 11 b).

Desde un punto de vista macroscópico, una cama fluidizada gas-sólido, puede ser considerado como un líquido bien agitado en ebullición debido a que existe un proceso de mezclado -- intenso de los sólidos, es fácil relativamente, mantener temperaturas uniformes en la cama. Esto facilita el control de temperaturas y el manejo de los reactivos y productos sólidos, puesto que se comportan como pseudo-fluidos. Una aplicación de las camas fluidizadas ha sido como reactores para reacciones altamente exotérmicas o endotérmicas.

Curva de fluidización.-

El comportamiento de una cama fluidizada se puede representar gráficamente en un diagrama de caída de presión vs. la velocidad lineal del fluido a través de la cama. Esta gráfica -- se denomina la curva de fluidización de la cama (Fig. 7). En -- donde la línea AB representa la caída de presión para la cama fija antes de que ocurra la fluidización a medida de que la caída de presión a través de la cama se acerca al punto de suspensión,

la cama se reacomoda para ofrecer la mínima resistencia al flujo. Esta zona se representa en la Fig. 7 por el segmento BC. De esta manera, el punto C corresponde a la fracción de máximo espacio vacío de la cama empacada, o bien a la fracción de mínimo espacio vacío de la cama fluidizada (E_{mf}). La línea DE -- indica la relación de caída de presión-velocidad para la misma -- cama empacada con una fracción de espacios vacíos (E_{mf}) se muestra para varios materiales en la Fig.

En el punto C, la caída de presión a través de la cama es igual al peso de la cama por unidad de área transversal y se conoce con el nombre de fluidización incipiente; incrementos posteriores en la velocidad del fluido después del punto C, no tiene efecto apreciable en la caída de presión, hasta que se intersecta la línea $E=1$ (Fig. 7). Esta línea representa la caída de presión en el caso de que los gases fluyeran a través de un reactor vacío (en la ausencia de cualquier partícula sólida).

Velocidad mínima de fluidización.-

Uno de los factores más importantes en el diseño de -- camas fluidizadas es la velocidad mínima, uniforme, en la cual la fluidización se iniciará. Como se hizo notar anteriormente en -- este punto la caída de presión a través de la cama, es igual al peso de los sólidos:

$$A_B g_c \Delta P = A_B L_{mf} (1 - E_{mf}) g (\rho_s - \rho_g) \quad \text{--- (84)}$$

en donde:

- ΔP Caída de presión a través de la cama.
 A_B Área transversal de la cama.
 L_{mf} Altura de la cama en el punto de fluidización mínima.
 E_{mf} Espacio vacío de la cama en el punto de mínima fluidización.
 ρ_s, ρ_g Densidad de sólidos y de gas.
 g_c Aceleración debido a la gravedad.

Substituyendo $\frac{\Delta P}{L_{mf}}$ de la ecuación de Ergun en la ecuación (83) y reacomodando, se obtiene la expresión siguiente:

$$\frac{1.75}{\phi_s E_{mf}^3} \left(\frac{dP U_{mf} \rho_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1-E_{mf})}{\phi_s^2 E_{mf}^3} \frac{dP U_{mf} \rho_g}{\mu} = \frac{dP^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g_c}{\mu^2} \quad (85)$$

en donde:

ϕ_s Factor de forma.

d_p Diámetro de la partícula.

Esta es una ecuación cuadrática para la velocidad mínima de fluidización uniforme, por consiguiente de las dos raíces obtenidas al resolver esta ecuación, se tomará sólo la que -- tenga significación física.

La ecuación (85) se puede simplificar para el caso especial de camas formadas por partículas muy grandes o muy pequeñas. En el último caso, la velocidad del gas es relativamente pequeña y el número de Reynolds:

$$N_{Re} = d_p U_{mf} \rho_g / \mu \quad (86)$$

es muy pequeño. Por lo tanto, las fuerzas viscosas predominan y el primer término de la ecuación 85 se puede eliminar:

$$U_{mf} = \frac{(\phi_s dP)^2}{150} \frac{g_c (\rho_s - \rho_g)}{\mu} \frac{E_{mf}^3}{(1-E_{mf})} ; N_{Re} \leq 20 \quad (87)$$

Simultáneamente para grandes partículas y velocidades grandes del gas, la energía cinética pierde importancia y entonces el segundo término de la ecuación 85 se puede eliminar:

$$U_{mf}^2 = \frac{\rho_s dP}{1.75} \frac{g_c (\rho_s - \rho_g)}{\rho_g} E_{mf}^3 ; N_{Re} > 1000 \quad (88)$$

En ciertos casos en los cuales el factor de forma, ϕ_s , y el mínimo espacio vacío no se conocen, se puede usar para calcular la velocidad mínima de fluidización la fórmula propuesta

por Wue y Yu.

$$\frac{dP U_{mf} \rho_0}{\mu} = \left[(33.7)^2 + 0.048 \frac{dP^3 \rho_0 (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \right]^{1/2} - 33.7 \quad (89)$$

Esta ecuación se puede aún simplificar más, para pequeñas partículas:

$$\mu_{mf} = \frac{d_p^2 g (\rho_s - \rho_g)}{1650 \mu} \quad N_{Re} < 20 \quad (90)$$

Y para partículas grandes:

$$\mu_{mf} = \frac{d_p g (\rho_s - \rho_g)}{24.5 \rho_g} \quad N_{Re} > 1000 \quad (91)$$

Fluidización homogénea y agregada.-

Como ya se mencionó anteriormente un incremento en la velocidad del fluido arriba del punto de fluidización incipiente da como resultado una expansión de la cama fluidizada. Si esta expresión es uniforme a través de la cama, esto es, si la depresión de sólidos en el fluido es homogénea, se dice que la cama está homogéneamente fluidizada.

Por otra parte si una porción del fluido pasa a través de la cama en forma de burbujas (Fig. 11c), el sistema se denomina fluidización agregada.

La fluidización homogénea se encuentra principalmente en sistemas líquido-sólido; en la mayoría de los procesos metalúrgicos, los sistemas gas-sólido son de mayor importancia y estos normalmente se fluidizan en estado agregado. En la Fig. 11 se representa esquemáticamente la secuencia en que se suceden las diferentes etapas desde el momento en el que la cama está empacada hasta que se lleva a cabo el transporte neumático.

De hecho, en sistemas gas-sólido, las condiciones para que exista fluidización homogénea, se encuentran tanto a velocidades altas como bajas. Cerca del punto de fluidización in-

ciente cuando no hay suficiente gas para formar burbujas, se dice que el sistema se encuentra en un estado de fluidización homogénea densa. Similarmente cuando la velocidad del gas es muy alta pero sin llegar a ser transporte neumático, el sistema se dice que se encuentra en un estado de fluidización homogénea dispersa. Las líneas punteadas en la fig. 11 indican la posibilidad de que existan los fenómenos indeseables denominados canalización y aparición de burbujas.

Canalización y formación de burbujas.-

No todas las camas fluidizadas siguen el comportamiento ideal tal como se muestra en la Fig. 10. Algunos materiales son difíciles de fluidizar y exhiben el fenómeno de canalización y burbujas ilustrado en la Fig. 11

La cama se dice estar canalizada cuando el flujo del gas no está uniformemente distribuido sino que sigue un camino preferente a través de la cama. Esta es una condición altamente indeseable porque disminuye considerablemente el área específica disponible para el contacto gas-sólido y también reduce el tiempo de residencia del gas en la cama. Además las partes de la cama que no están propiamente fluidizadas, pueden generar puntos calientes y sinterización, los cuales pueden ocasionar que el material se desfluidice.

La canalización puede ser causada por una distribución no uniforme del fluido y es autopropagante y ya que una vez que el gas ha tomado un camino preferencial a través de la cama, existirá una tendencia a aumentar la cantidad del flujo de gas que pasa a través de ese canal, pues ofrece menor resistencia al flujo.

Debido a que muchas variables independientes pueden ser causa de la canalización, no ha sido posible relacionarlas cuantitativamente a los parámetros de operación de lechos fluidizados. Una medida del grado de canalización en una cama fluidizada, se puede obtener como la diferencia entre la caída de presión calculada y la caída de presión total bajo las condiciones de canalización.

El fenómeno de "Slugging" se presenta en una cama fluidizada cuando las burbujas del gas que pasan a través del sistema tienden a coalescer, es decir a formar burbujas más grandes, el tamaño de éstas puede aproximarse al diámetro de la cama. Conglomerados de sólidos son atrapados entre grandes bolsas de gas y son jalados rápidamente hasta que a una cierta altura se desintegran y caen a través del gas ascendente.

Slugging es una condición anormal de operación y es causa de una mala distribución de temperatura y eficiencia, además puede acelerar y aumentar la velocidad de desgaste de recubrimiento del reactor.

DESVIACIONES DEL COMPORTAMIENTO IDEAL DE SISTEMAS FLUIDIZADOS:

El comportamiento del sistema fluidizado descrito es idealizado y el cual virtualmente no se lleva a cabo en la -- práctica, por lo tanto, las desviaciones del comportamiento ideal dan una buena indicación de los factores que influyen el desarrollo del proceso. Las desviaciones principales son las siguientes:

a) Cuando la velocidad del gas insuflado alcanza la velocidad mínima de fluidización, la cama experimentará cierta expansión normal antes de que la caída de presión haya alcanzado el peso ascendente por unidad de área en la cama. Este efecto será más marcado cuando los sólidos estén altamente compactados. Además la posibilidad de una permeabilidad distribuida aleatoriamente en el conglomerado sólido de la cama que tenderá a causar una transición gradual o tal vez repentina de las dos secciones de la curva.

b) La tendencia de las partículas a entremezclarse producen puentes parciales, ya que forman unidades que superan el volumen de las partículas individuales, pero que dichas unidades se destruyen fácilmente. Esto ocurre especialmente en camas de diámetro pequeño con el resultado de que fuerzas friccionales son ejercidas por las paredes del recipiente. Lo cual se tradu-

ce en caídas de presión que superan a los valores teóricos a -- ser obtenidos y la curva pasará a través de una caída de pre--- sión máxima mostrando una joroba característica como se indi--- ca en la Fig.10

c) La no-uniformidad en la estructura de la cama se traducirá en un flujo de fluido preferencial en áreas particu lares resultando la coexistencia de regiones fijas y regiones -- fluidizadas y la cama proporciona una apariencia de fluidización buena, sin embargo, parte de los sólidos podrían ser cavitados - por el plato distribuidor de la cama con el resultado de que la caída de presión es menor que el valor esperado. La velocidad - mínima a la cual el peso de los sólidos en la cama son soporta-- dos completamente por el fluido (U_{fs}) se muestra en la Fig.9

d) Las direcciones de la circulación pueden ser - muy marcadas dentro de la cama con el resultado de que una fuer- za neta de fricción es ejercida por las paredes en la direcció n opuesta a aquélla en la cual la cama se mueve. Este efecto pue- de ocasionar incrementos anómalos en la caída de presión.

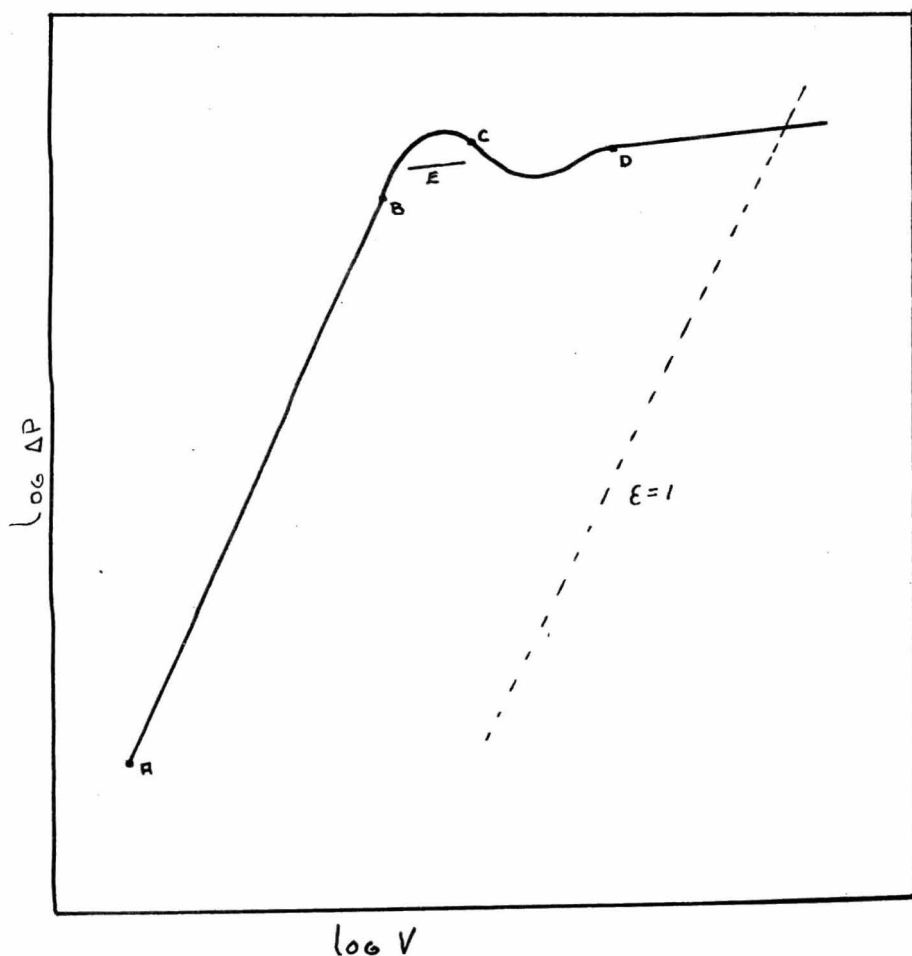
e) Una severa canalización podría ocurrir dentro de la cama con el resultado de que una gran porción del fluido a través de los canales con la posibilidad de no fluidizar algu- nas partes de la cama.

f) Cuando la relación de variación de flujo es -- reducida progresivamente por debajo del mínimo de la velocidad - de fluidización, la cama podría no permanecer en su volúmen apa-- rente en el punto de fluidización incipiente por los efectos de vibración.

g) Si el plato distribuidor en la base de la cama no da una distribución homogénea del fluido, podría inducirse la formación de canales, junto con los efectos típicos de la canali zación.

La forma de la curva P vs. Vel. de la cama fluidi zada, proporciona una cantidad considerable de información de la estructura de la cama.

Raramente el comportamiento ideal es obtenido y muchas de las desviaciones son atribuibles a fuerzas inter-partículas y a una mala distribución del fluido en la cama. Para propósitos prácticos la velocidad mínima de fluidización, se define como el punto de intersección de las líneas de la caída de presión para los regímenes no fluidizado y fluidizado respectivamente como se muestra en la Fig. 4



Curva de fluidización, variación de la caída de presión en la cama con la velocidad del gas.

Fig. 8
Curva ideal ΔP vs. velocidad

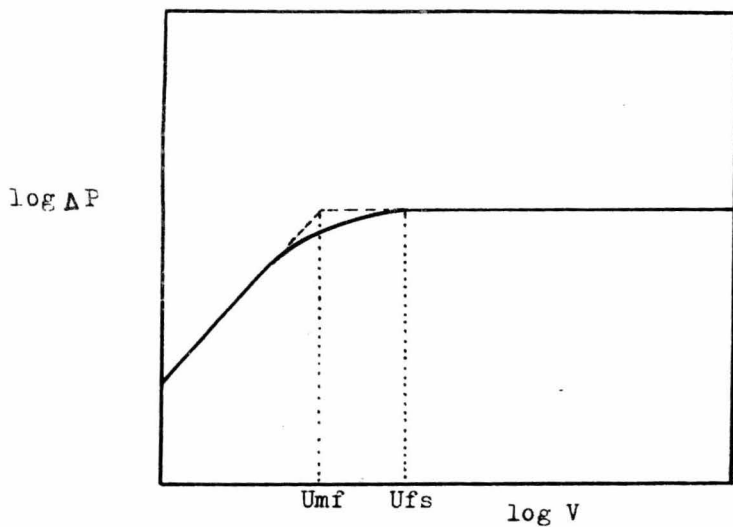
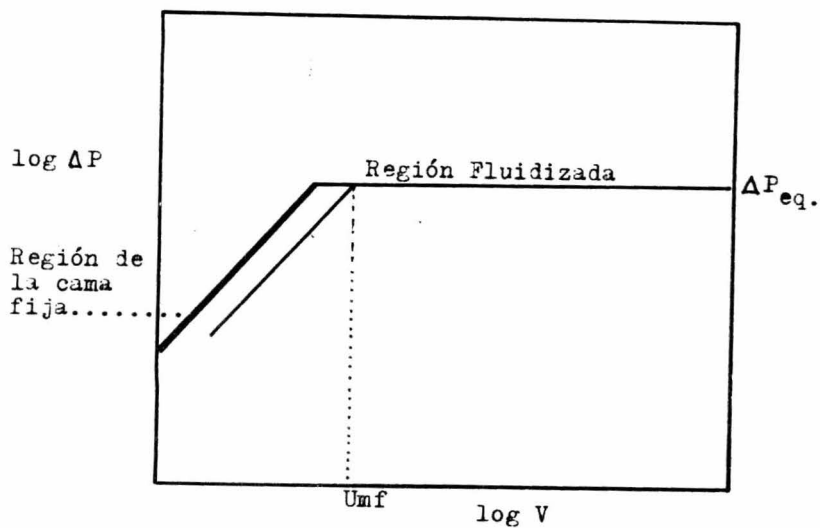
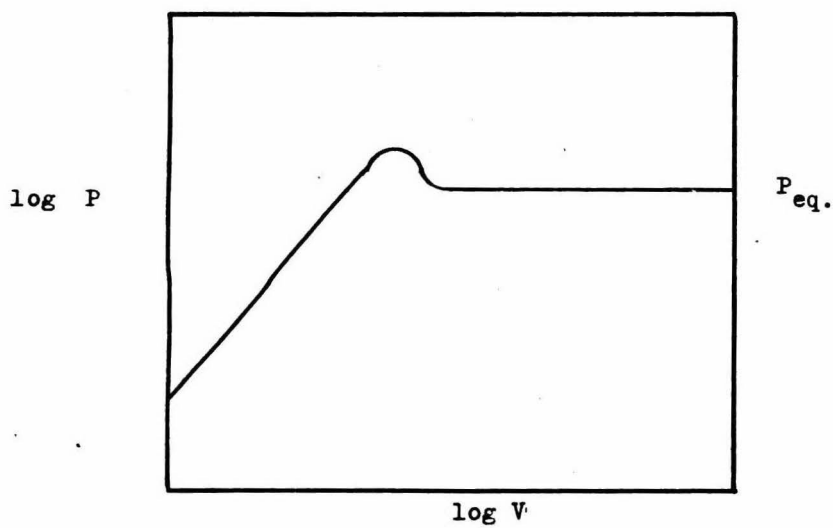
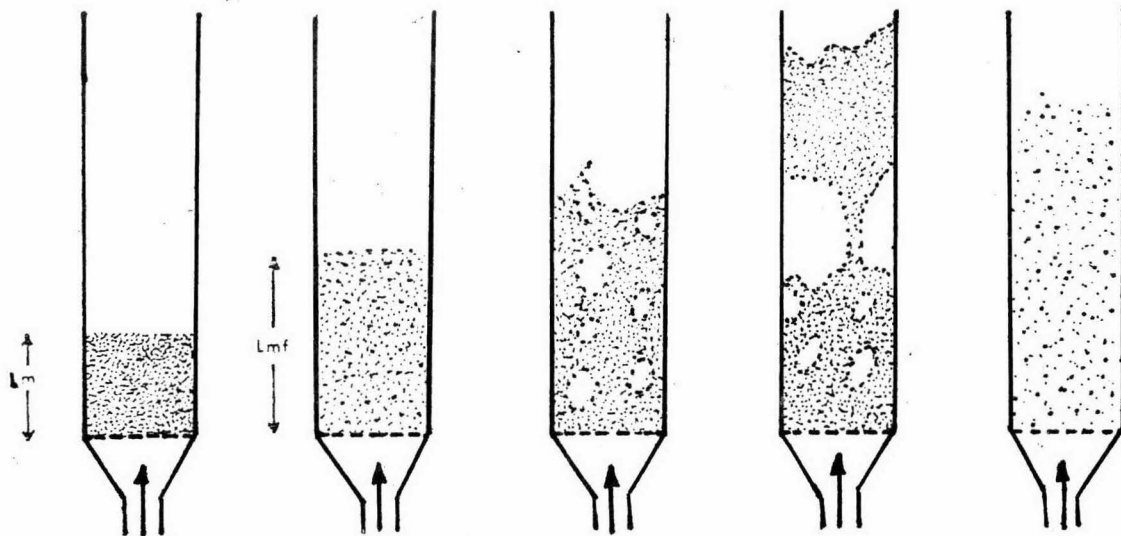


Fig. 9 Efecto de la presencia de regiones no fluidizadas en la cama.

Fig. 10 Efecto del entrelazamiento de partículas de la cama, sobre la caída de presión.





A

B

C

D

E

Fig.11 REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LOS FENOMENOS DE LA FLUIDIZACION.

A) LECHO FIJO.

C) FLUIDIZACION AGREGATIVA.

B) FLUIDIZACION MINIMA O INCIPIENTE.

D) FLUIDIZACION PULSANTE (slugging).

E) FLUIDIZACION FASE LIGERA (TRANSPORTE NEUMATICO.)

TRANSFERENCIA DE CALOR Y MASA PARA UNA SOLA PARTICULA:

En la presente sección analizaremos los fenómenos de transporte asociados sólo a una partícula para posteriormente revisar la situación real dentro del reactor y encontrar las relaciones respectivas al sistema en cama fluidizada.

Si bien es relativamente fácil establecer las ecuaciones diferenciales para el transporte de energía o flujo de material para una partícula esférica, la solución general de estas ecuaciones no es posible. En la mayoría de los casos, se tienen relaciones empíricas para los coeficientes de masa y calor.

Convección forzada.-

La transferencia de masa y calor puede ser expresada en términos de grupos adimensionales, por ejemplo para la transferencia de calor, se tiene:

$$N_{Nu} \propto N_{Re}^n \propto N_{Pr}^m \quad \text{--- (92)}$$

en donde:

- N_{Nu} Número de Nusselt.
 N_{Pr} Número de Prandtl.
 N_{Re} Número de Reynolds.
 n, m Constantes exponenciales.

similarmente, el coeficiente de masa puede ser expresado como:

$$N_{Sh} \propto N_{Re}^n \propto N_{Sc}^m \quad \text{--- (93)}$$

- N_{Sh} Número de Sherwood.
 N_{Sc} Número de Schmidt.

Ahora, si examinamos los valores de los coeficientes de transferencia de calor para el caso límite en donde no hay movimiento relativo entre fluido y partícula, se dice que es un estado estacionario. La velocidad de conducción de calor a través de una película diferencial de gas denso, se expresa como sigue:

$$q_c = 4 \pi r^2 K \left(\frac{dT}{dr} \right) \quad \text{--- (94)}$$

En donde:

q_c Velocidad de transferencia de calor por conducción.
 K Conductividad termal del gas.
 T Temperatura de la película diferencial de gas con --
 un radio r .

Integrando la ecuación (94) para las condiciones

límites:

$T=T_b$ en $r=r_b$ (radio externo de la capa límite).

$T=T_p$ en $r=r_p$ (radio de partícula).

Entonces se obtiene:

$$q_c = \left(\frac{1}{\frac{1}{r_p} - \frac{1}{r_b}} \right) \left\{ 4 \pi K (T_b - T_p) \right\} \quad \text{--- (95)}$$

Sin embargo, por definición en un fluido estancado, el espesor de la capa límite densa es infinita y consecuentemente $\frac{1}{r_b} = 0$; por lo tanto:

$$q_c = 4 \pi K r_p (T_b - T_p) \quad \text{--- (96)}$$

Si suponemos la existencia de un coeficiente equivalente de transferencia de calor, se puede expresar a q_c como:

$$q_c = h (4 \pi r_p^2) (T_b - T_p) \quad \text{--- (97)}$$

En donde h es el coeficiente de transferencia de calor entre el gas y la partícula. Comparando las ecuaciones (96) y (97) se ve que existe la siguiente identidad:

$$hr_p = K \quad \text{--- (98)}$$

La ecuación (98) puede ser arreglada nuevamente en términos del grupo Nusselt como:

$$N_{Nu} = \frac{hr_p}{K} = 2 \quad \text{--- (99)}$$

En donde $dp = 2r_p$ es el diámetro de la partícula.

Por lo tanto, en el caso límite de una partícula esférica en su movimiento lento del fluido, el número Nusselt es en un estado estacionario y tiene el valor de 2. En condiciones similares, se aplica a la transferencia de masa. Por lo tanto, con un número de Reynolds igual a cero y en ausencia de convección natural, se tiene:

$$N_{Nu} = N_{Sh} = 2 \quad \text{--- (100)}$$

En base a esta ecuación (100), las ecuaciones (92) (93), pueden ser completadas como sigue:

$$N_{Nu} = 2 + B N_{Re}^n N_{Pr}^m \quad \text{--- (101)} \quad N_{Sh} = 2 + B' N_{Re}^{n'} N_{Sc}^{m'} \quad \text{(102)}$$

Donde B y B' son constantes. A través de los datos de transferencia de calor aportados por Rowe y colaboradores, indican que los coeficientes B en las ecuaciones respectivas, -- pueden variar desde 0.33 a 0.69. Key y Glen sugirieron que el tipo de ecuación (101) no puede ser aplicada con las mismas constantes a través de un amplio intervalo del número de Reynolds. Ellos recomendaron el uso de una serie de correlaciones, las cuales cubren un rango del número de Reynolds de 0.1 a 50 000.

Convección natural.-

Un estudio interesante de transferencia de masa -- por convección de partículas esféricas, ha sido conducido por -- Schutz, haciendo uso del hecho de que el límite de corriente en electrodepositación es proporcional al coeficiente de transfe--- rencia de masa. Este autor midió localmente y total, la trans--- ferencia de masa a cátodos esféricos sumergidos en un electroli--- to de sulfato de cobre-ácido sulfúrico. La variación del flujo está expresado por el número de Sherwood, con posición en la su--- perficie de la esfera mostrado en la Fig. A a diferentes valo--- res del $N'_{Gr} N_{Sc}$. Todos los coeficientes de transferencia de ma--- sa de las esferas fué representada por la siguiente correlación:

$$N_{Sh} = 2 + 0.59 (N'_{Gr} N_{Sc})^{0.25} \quad \text{--- (103)}$$

En el caso de transferencia de masa por combinación de convección natural y forzada para una partícula esférica, Streinberger y Treybal propusieron la siguiente correlación:

$$N_{Sh} = N_{Sh,0} + 0.347 (N_{Re} N_{Sc}^{1/2})^{0.62} \quad - (104)$$

Donde:

N_{Sh} Número de Sherwood para transferencia de masa bajo convección natural y convección forzada.

$N_{Sh,0}$ Número de Sherwood para transferencia de masa sólo bajo convección natural (i.e., $N_{Re} = 0$) y expresada como sigue:

$$N_{Sh,0} = 2 + 0.569 (N'_{Gr} N_{Sc})^{0.25} \quad N'_{Gr} N_{Sc} < 10^8 \quad - (105)$$

$$N_{Sh,0} = 2 + 0.254 (N'_{Gr} N_{Sc})^{1/2} N_{Sc}^{0.244} \quad N'_{Gr} N_{Sc} > 10^8 \quad - (106)$$

La correlación de Steinberger y Treybal está basada en un gran número de experimentos incluyendo los de Frosaling, Ranz y Marshall y abarcando ambos sistemas gas y líquido de número de Schmidt en el rango de 0.6 a 3 000 y números de Reynolds en el rango de 1 a 30 000.

En diversos estudios presentados por Pei y colaboradores, concluyen que el valor del grupo N_{Gr}/N_{Re}^2 , ha podido ser usado con el criterio de los efectos relativos de la convección natural y forzada sobre la velocidad total de la transferencia de calor y masa para la partícula.

TRANSFERENCIA DE CALOR EN CAMAS FLUIDIZADAS.

La complejidad del fenómeno del movimiento del fluido en sistemas de cama fluidizada, es un obstáculo muy --- grande en la solución analítica de los problemas de transferencia de calor.

El calor es transferido a una cama fluidizada - de sólidos directamente de la corriente gaseosa o indirectamente por vía de las paredes del reactor, y a partir de ambos procesos de transferencia, discutiremos el probable mecanismo de - la transferencia de calor al sistema.

Transferencia de calor entre gases y sólidos.-

La transferencia de calor entre la cama fluidizada y la corriente gaseosa, ha sido estudiada por varios investigadores y hay abundante información experimental reportada en - la literatura, como se muestra en la Fig. A . La variación de los coeficientes de transferencia de calor observada, es más -- bien debido a las diferencias en el modelo del flujo dentro de la cama mientras que los sólidos son mezclados perfectamente, - el coeficiente de transferencia de calor está expresado implícitamente por la siguiente ecuación:

$$q_r = h a V_B (\Delta T_{g-s})_{tm} \quad \text{--- (107)}$$

En donde:

q_r Rapidez total de transferencia de calor a los sólidos.

h Coeficiente de transferencia de calor.

a Superficie específica por unidad de volumen de la cama.

V_B Volumen de la cama.

$(\Delta T_{g-s})_{tm}$ Temperatura media logarítmica.

$T_{g,0}$ Temperatura a la entrada de la corriente de gas.

$T_{g,2}$ Temperatura de la corriente de gas a la salida.

$$(\Delta T_{6-5})_{tm} = \frac{(T_{6-2} - T_{6-3}) - (T_{6-2} - T_{6-3})}{\ln \left(\frac{T_{6-2} - T_5}{T_{6-2} - T_5} \right)} \quad (108)$$

La ecuación anterior representa a la temperatura logarítmica media.

Se puede ver que la definición de la fuerza impulsora no será la misma para sistemas que tienen mezclado axial y paso de flujo de gas por derivación; otro factor que puede explicar algunos de los valores más bajos que se muestra en la --- Fig. A , es que muchos de los primeros estudios fueron en camas profundas. Así los valores en la totalidad de masa de sólidos, reportados de "h", representaron el promedio para la cama, mientras que la mayoría de la transferencia de calor ocurría en una zona cercana al plato distribuidor.

Las siguientes ecuaciones obtenidas por Richardson y Ayers están basadas en la información obtenida en camas pequeñas operadas a velocidades cercanas a la velocidad mínima de fluidización.

$$\frac{hdP}{K_g} = 0.3 \left(\frac{dP \rho_g \rho_g}{\mu} \right)^{1/3} \left(\frac{C_{p_g} \mu}{K_g} \right)^{1/3} ; N_{Re} < 100 \quad (109)$$

$$\frac{hdP}{K_g} = 2 + 0.6 \left(\frac{dP \rho_g \rho_g}{\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{C_{p_g} \mu}{K_g} \right)^{1/3} ; N_{Re} > 100 \quad (110)$$

En donde K_g es la conductividad térmica del gas.

Se puede ver que la ecuación (110) es idéntica a la de Ranz y Marshall (ecuación $N_{Nu} = 2 + 0.60 N_{Re}^{0.50} N_{Pr}^{0.33}$).

Las ecuaciones (109) y (110) son válidas solamente en ausencia de burbujeo excesivo, esto es, cercano al ámbito de velocidades en donde apenas existe fluidización incipiente.

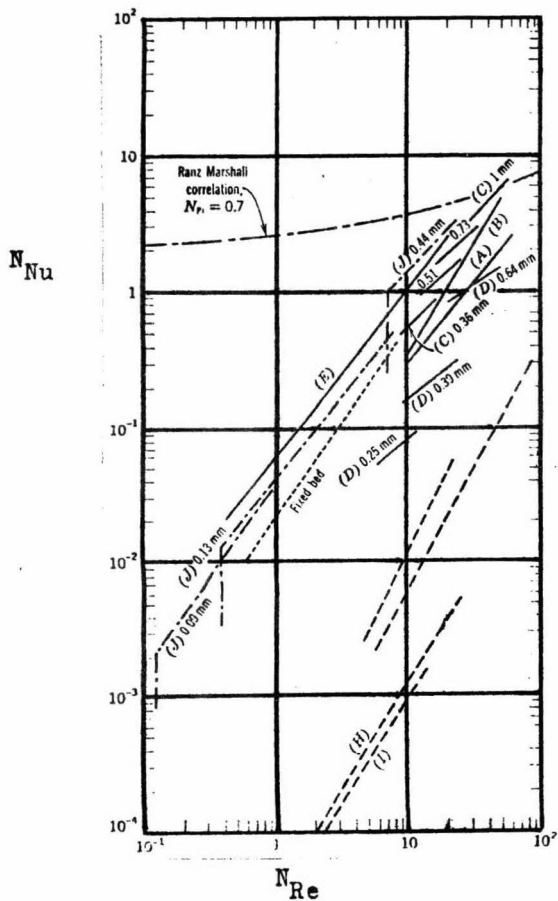


FIG. A .-Resumen de la información experimental reportada para transferencia de calor. Los números se refieren al tamaño de partícula.

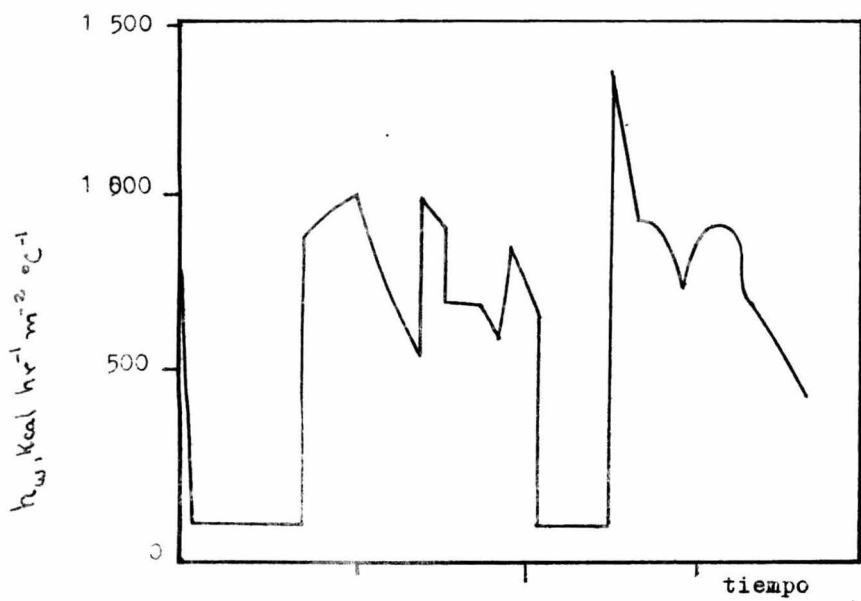


FIG. B.-Fluctuación del coeficiente de transferencia de calor local de pared para una cama fluidizada.

La presencia de grandes burbujas, que está casi siempre asociado con los reactivos industriales fluidizados, reduciría el efecto de h debido al paso de parte del flujo gaseoso, sin entrar en contacto con los sólidos.

Transferencia de calor entre las paredes y la cama fluidizada.-

La velocidad de transferencia de calor entre las paredes de una cama fluidizada y la corriente de gas, se lleva a cabo debido a la presencia de las partículas fluidizadas. -- Los valores típicos de los coeficientes de transferencia de calor reportados para camas fluidizadas, caen en el intervalo de 60 a 500.

Los primeros trabajos hechos sobre el tema reportan valores del coeficiente de transferencia de calor bastante altos. La explicación dada fué que debido a los choques de las partículas sólidas con la pared, disminuían el espesor de la capa límite. Sin embargo, más recientemente Mickley y colaboradores propusieron otro mecanismo basado en la teoría de la penetración.

De acuerdo al modelo de Mickley, el transporte de calor se lleva a cabo mediante pulsos discontinuos durante el breve intervalo de tiempo de la residencia total en la cual los sólidos se encuentran en la cercanía de las paredes. La teoría -- fué investigada mediante experimentos que mostraron que el coeficiente de transferencia de calor en superficies sumergidas en la cama se comportaban en forma pulsatoria (Fig. B). Los valores más bajos del coeficiente de transferencia de calor en puntos cercanos a la pared obtenidos entre pulsos sucesivos correspondían a intervalos de tiempo cuando el sitio de la medición estaba en contacto con una burbuja de gas y no con la dispersión gas-sólido.

El modelo de Nickley explica satisfactoriamente el hecho experimental de que el coeficiente de transferencia de calor de la pared a la cama, alcanza un valor máximo para una -- velocidad dada del gas si el flujo es bajo en velocidades del gas, un aumento en la velocidad de fluidización aumenta el grado

de agitación en la cama y consecuentemente la frecuencia con la cual la dispersión sólido-gas entra en contacto con la pared. Sin embargo, cualquier aumento posterior en la velocidad del gas, aumenta también la frecuencia con la cual se forman burbujas, como se explicó al principio, este aumento es perjudicial para la rapidez en la transferencia de calor. La combinación de estos dos efectos, los cuales tienden a competir, trae como resultado que el coeficiente de transferencia de calor alcance un máximo para valores intermedios de la velocidad del gas.

Si bien el modelo de Mickley explica satisfactoriamente el mecanismo de transferencia de calor de la pared a la cama, no se puede usar para predecir el valor del coeficiente de transferencia de calor.

Un progreso importante en este problema, fué hecho por Botterill y colaboradores, quienes postularon que la transferencia de calor hacia las partículas, se lleva a cabo mediante un mecanismo de conducción discontinuo; primero, a través de la capa límite gaseosa y luego a través de las partículas, durante el breve tiempo de contacto con la pared.

A pesar de todo, el modelo de Botterill tiene el inconveniente de que no existe todavía ningún método satisfactorio para estimar el tiempo de contacto entre la partícula y la pared. Por consiguiente es necesario aún recurrir a correlaciones empíricas para calcular el coeficiente de transferencia de calor de la pared a la cama. La correlación siguiente fué propuesta por Dow y Jacols para sistemas gas-sólido:

(111)

$$\frac{h_w d_P}{k_g} = 0.55 \left(\frac{d_P \rho_g v_g}{\mu} \right) \left(\frac{\rho_s c_{p_s}}{\rho_g c_{p_g}} \right)^{0.25} \left(\frac{d_B}{d_P} \right)^{0.03} \left(\frac{L_B}{d_B} \right)^{-0.65} \left(\frac{1 - \epsilon_B}{\epsilon_B} \right)$$

En donde:

h_w Coeficiente de transferencia de calor de la pared a la cama.

d_B Diámetro de la cama.

l_b, E_b Altura y espacio vacío de la cama.

Muchísimas otras correlaciones empíricas pueden ser encontradas en la literatura. La ecuación siguiente obtenida por Lew y Wen pretende cubrir la mayor parte de la información experimental en la literatura con un margen de error de $\pm 50\%$:

$$\frac{h_w d_P}{k_c} = 0.16 N_{Re}^{0.76} N_{Sc}^{0.4} \left(\frac{\rho_s c_{P_s}}{\rho_c c_{P_c}} \right)^{0.4} \left(\frac{U_o}{g d_P} \right)^{-0.2} \left[\frac{(U_o - U_{mf}) l_{mf}}{U_o L_B} \right] \quad (112)$$

En donde:

U_{mf} Velocidad mínima de fluidización.

l_{mf} Altura de la cama.

Transferencia de masa en camas fluidizadas.-

Las analogías entre el transporte de masa y calor por convección es aplicable también a los coeficientes de transferencia de masa en camas empaçadas y fluidizadas. Esto significa que es posible predecir coeficientes de transferencia de masa a partir de coeficientes de calor y viceversa. Sin embargo, existe una pequeña diferencia en el comportamiento de estos sistemas.

En el caso de la transferencia de calor entre el fluido y las partículas, se puede despreciar sin mucho error la resistencia a la transferencia debida a la conducción a través de las partículas, siempre y cuando estas partículas sean suficientemente pequeñas. En sistemas en donde existe transferencia de masa, reacción química o difusión interparticular, la conducción de calor puede ser controlante aún en el caso de partículas muy pequeñas. Por otra parte, en problemas de transferencia de masa sólo existe transporte entre el fluido y la partícula, puesto que no hay transferencia de masa entre la pared y la cama.

La información de la transferencia de masa y las correlaciones existentes se encuentran resumidas en la Fig. Puede verse que la dispersión de los datos presenta una gran dificultad en describir cuantitativamente los resultados experimentales de los diferentes estudios hechos.

Los valores de los coeficientes de masa reportados en la literatura dependen del régimen de flujo gaseoso en el reactor y del correspondiente gradiente de concentración. Algunos de los valores más bajos pueden haberse debido al uso de camas demasiado altas en las cuales el equilibrio se alcanzaba antes de que el gas alcanzara las partes más altas del lecho.

La siguiente ecuación fué propuesta para camas poco profundas operadas a velocidades cercanas a la velocidad de mínima fluidización, es decir, en la ausencia de burbujas:

$$N_{Sh} = 0.374 N_{Re}^{1/2} N_{Sc}^{1/3} \quad 0.1 < N_{Re} < 15 \quad - (113)$$

Y

$$N_{Sh} = 2.01 N_{Re}^{1/2} N_{Sc}^{1/3} \quad 15 < N_{Re} < 250 \quad - (114)$$

En donde:

$$N_{Sh} = \frac{K_d dp}{D_{a-B}} \quad - (115)$$

número de Sherwood.

Tal como se muestra en la Fig. C, estas correlaciones predicen valores mucho más altos del coeficiente de transferencia de masa que la mayoría de los datos reportados.

Para valores de N_{Re} mayores que 250, la correlación de Ranz y Marshall (ecuación 116) se puede usar.

Una gran cantidad de trabajos experimentales han sido llevados a cabo para estudiar el problema de la transferencia de masa entre la fase ligera y la fase densa en una cama fluidizada. Desafortunadamente, estos trabajos no se han desarrollado completamente y no pueden utilizarse para propósitos industriales. Para una descripción de la transferencia de masa en tales sistemas, existe una bibliografía especializada bastante extensa y algunos de ellos se citan al final.



$$N_{Sh} = 2 + 0.60 N_{Re}^{0.50} N_{Sc}^{0.33} \quad - (116)$$

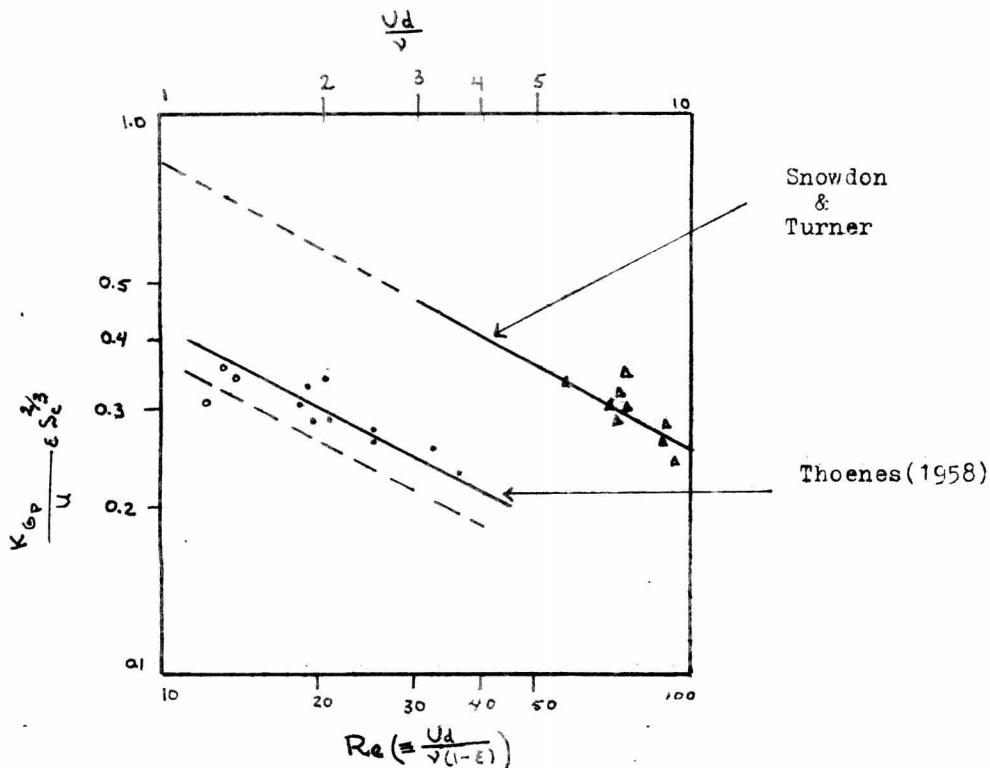
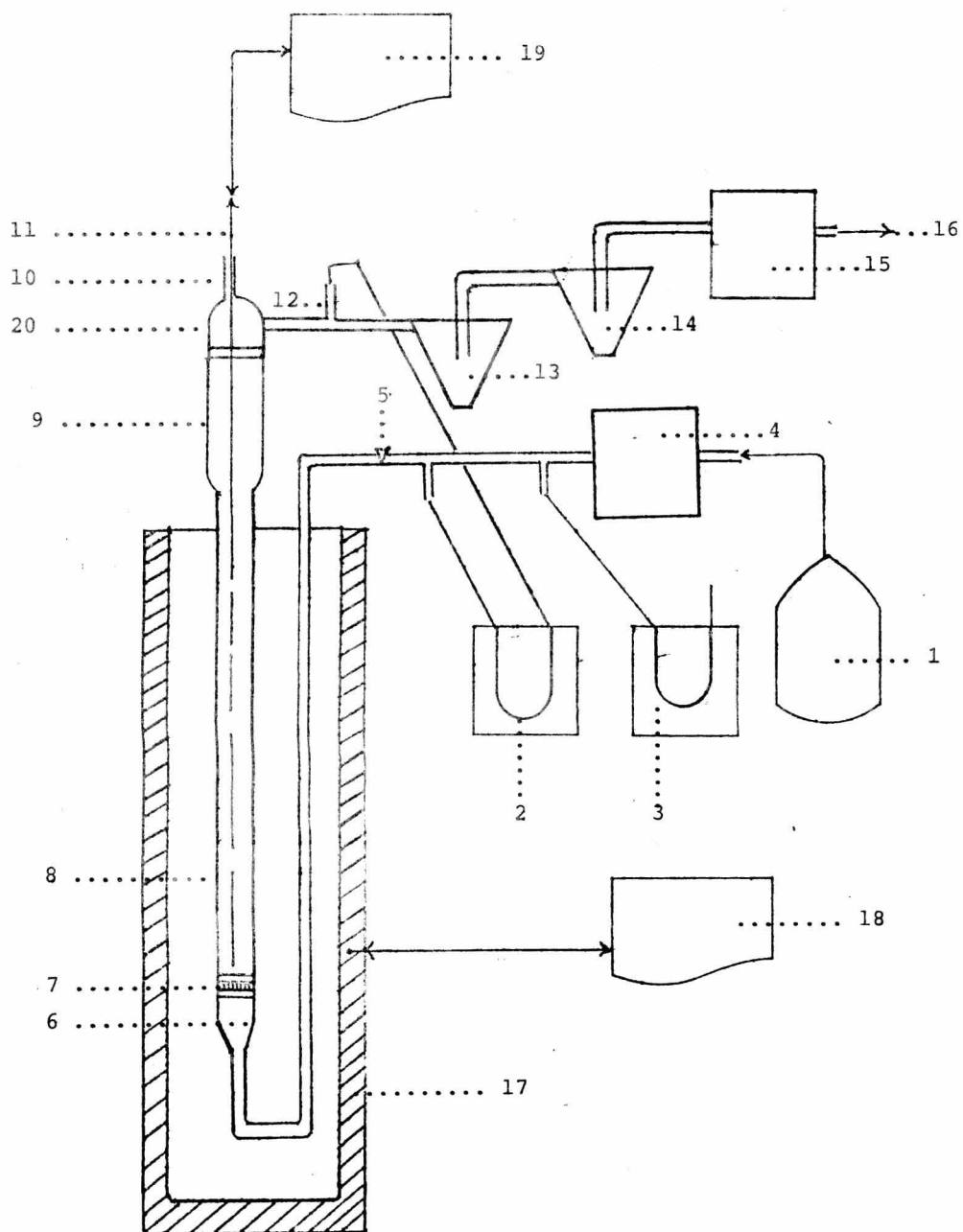


FIG. C.-Valores de $StSc^{2/3}$ como una función de $Re=Ud/v(1-\epsilon)$ y de Ud/v , de los datos obtenidos por Snowdon y Turner (1967). Símbolos rellenos corresponden a camas fluidizadas

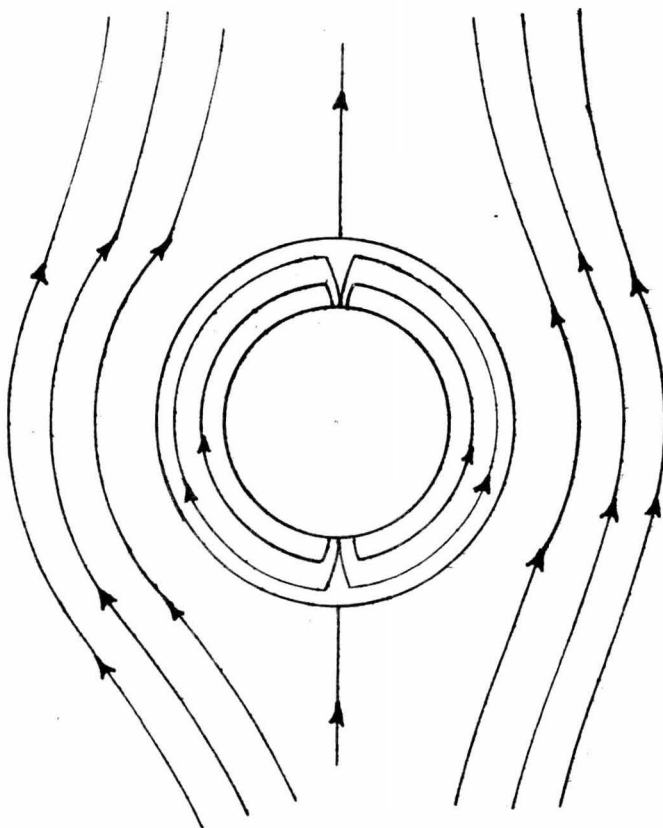
- ϵ factor de porosidad.
 K_{cp} coeficiente de transferencia entre fluido y partículas(m/seg).
 U_a velocidad superficial del fluido fluidizante



LISTA DE COMPONENTES DEL EQUIPO

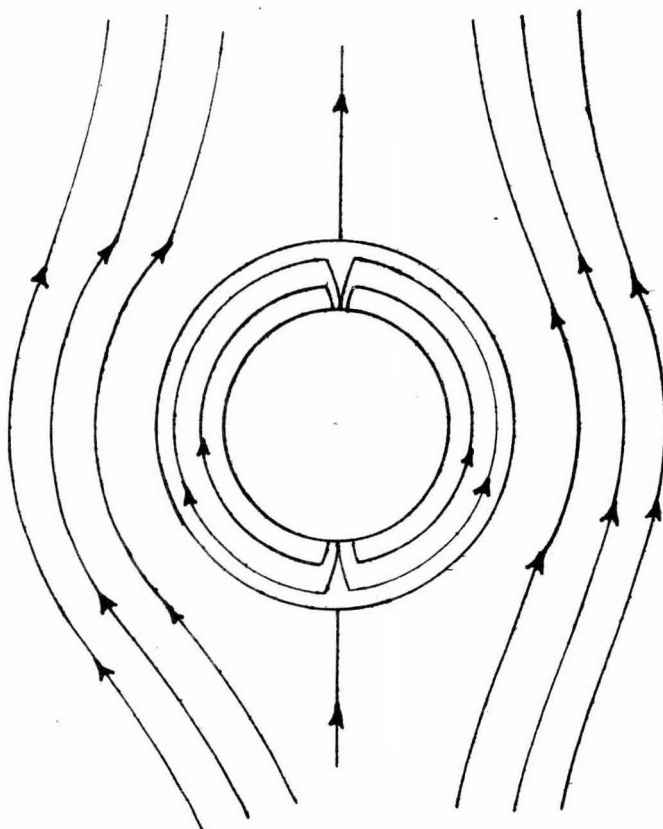
1. Fuente de gas fluidizante.
2. Manómetro para presión parcial dentro del sistema.
3. Manómetro para presión total del sistema.
4. Medidor de flujo de entrada de gas.
5. Válvula de entrada.
6. Cono de entrada.
7. Plato distribuidor.
8. Lecho fluidizante.
9. Recirculador de sólidos.
10. Entrada de termopares.
11. Termopares.
12. Toma de presión.
13. Primer ciclón.
15. Medidor de flujo de salida de gases.
16. Salida y conexión a la toma de muestras gaseosa.
17. Horno.
18. Controlador automático de temperaturas y termopar.
19. Graficador y selector automático de temperaturas.
20. Corona del reactor.

Fig. 12



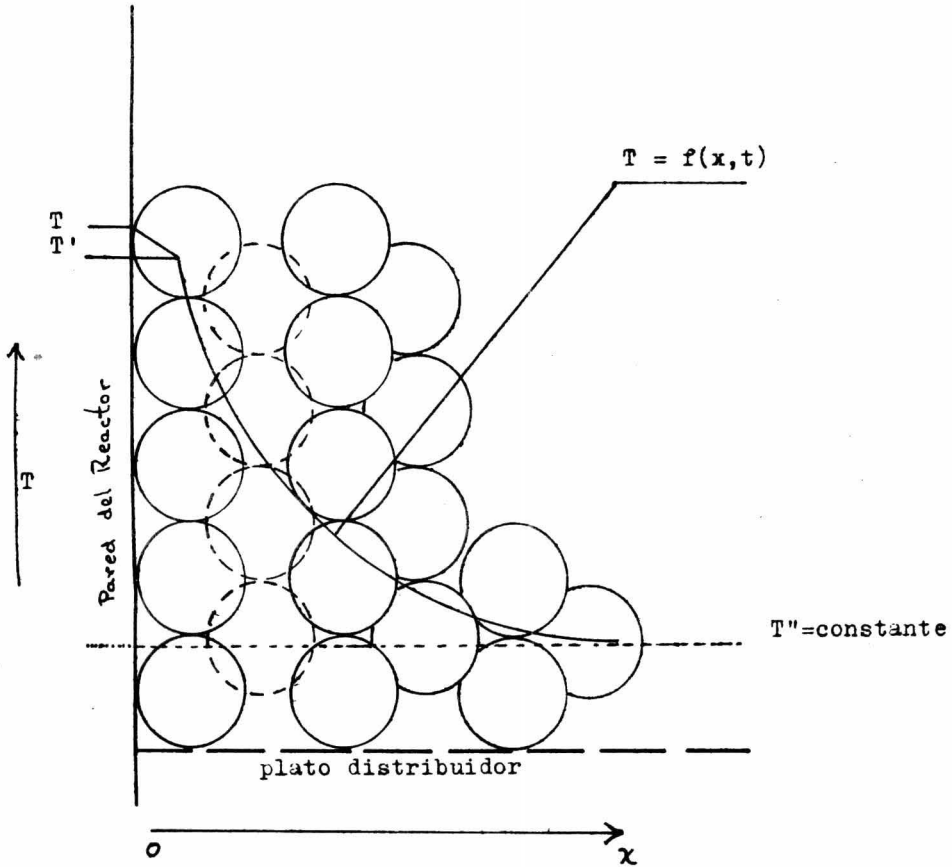
Trayectoria seguida por el flujo del fluido en la vecindad de una burbuja bidimensional.

Fig. 12



Trayectoria seguida por el flujo del fluido en la vecindad de una burbuja bidimensional.

Fig. 13 Diagrama empleado para ilustrar el mecanismo de transferencia de calor desde la pared del reactor hacia la cama fluidizada.



EXPERIMENTAL.

En los capítulos anteriores se realizó una exposición teórica de los modelos posibles del comportamiento de la reacción de descomposición térmica del carbonato de níquel así como también un breve planteo de los fenómenos de fluidización. Todo ello con el fin de aclarar y entender lo mejor posible los resultados de la experimentación.

1. Descripción del Carbonato de Níquel empleado.

El material experimentado presentaba las siguientes características:

a) Gránulos de color verde esmeralda traslúcido y algunos otros de color verde manzana opacos, insoluble en agua, pero soluble en amoníaco y en ácidos diluidos con efervescencia.

b) Su fórmula aproximada es $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ peso atómico 376.24 como sal anhidra representa un 80-84% en peso, el agua 19-16% en peso.

c) Análisis de la muestra empleada en la experimentación:

NiO	59.57	%
CO ₂	12.70	%
H ₂ O	19.90	%
Fe	0.077	%
Mn	0.0105	%
Na ₂ SO ₄	5.65	%
As	1.092	%

2. Condiciones de la muestra de carbonato de níquel para el experimento.-

El material fué molido a diferentes tamaños para estudiar el efecto de la granulometría con respecto a nuestro reactor, dado que en la teoría de la fluidización se hace notar

la importancia de las características del equipo para un mejor control del sistema. En la sección correspondiente a las desviaciones del comportamiento ideal de sistemas fluidizados, se especifican cuáles son los efectos del diseño sobre la fluidización y de la forma de las curvas que indican el comportamiento del equipo.

La granulometría estará condicionada a la porosidad del plato distribuidor del reactor, con el fin de evitar obstrucciones al paso del flujo fluidizante, con lo cual se inducirían canalizaciones.

3. Descripción del equipo.-

El equipo empleado para llevar a cabo los experimentos de fluidización y cinética de la reacción, consta de las siguientes partes básicamente:

- a) Horno tubular calentado por resistencia eléctrica.
- b) Reactor cilíndrico vertical de vidrio pyrex de operación semi-continua.
- c) Termopares (chromel-alumel)
- d) Tomas de presión y manómetros.
- e) Ciclones para recuperación de polvos finos.
- f) Medidores de volumen de gas (rotámetros) y conexiones respectivas.
- g) Controlador automático de temperaturas.
- h) Selector (multicanal) de temperaturas y graficador.

4. Operación del equipo.-

Horno tubular.

Consiste en un tubo de Bycon rodeado por un embobinado de kantal de las características requeridas para alcanzar una temperatura superior a los 400°C pero que no sobrepase a los 600°C. Este arreglo va rodeado de material aislante para evitar la disipación de energía calórica. El horno tiene acondicionado un termopar de corte que nos ayuda a fijar automáticamente el rango o la temperatura requerida para el proceso. La re-

sistencia del horno emplea 220 volts c.a.

Reactor cilíndrico vertical.

El reactor se compone de las siguientes partes:

- a) Ducto de entrada, que es un ducto de sección circular que nos sirve como conexión entre la fuente de gas fluidizante y el plato distribuidor, además sirve como precalentador.
- b) Plato distribuidor hecho a base de sílice formando una estructura porosa, que nos sirve para distribuir el gas fluidizante en la forma más homogénea posible.
- c) Lecho fluidizante es el lugar donde vamos a fluidizar la cama de sólidos; el gas fluidizante lleva una dirección ascendente, mientras que los sólidos se mantienen en circulación continua cuando hemos alcanzado la fluidización incipiente. En esta parte, se lleva a cabo la máxima transferencia de calor.
- d) Recirculador de sólidos, es un ducto de sección circular con un diámetro mayor al del lecho fluidizante; el aumento de sección origina una pérdida de velocidad de los sólidos que ascienden, los cuales vuelven a descender a la zona de máxima transferencia de calor.
- e) Corona del reactor, es la parte más alta y a su vez la más fría, por aquí entran los termopares y salen los productos gaseosos arrastrados por el gas fluidizante. Aquí hay una condensación del vapor de agua que se desprende.
- f) Termopares, el sistema emplea 5 termopares sumergidos en el reactor cilíndrico; entran por la corona y bajan hasta el lecho fluidizante; entre ellos hay un espaciamiento regular para poder obtener las diversas temperaturas de la cama fluidizada. Los termopares son de chromel-alumel.

Estos termopares van conectados a un transducer y selector múltiple de canales en donde se grafican las temperaturas a lo largo del proceso.

- g) Ciclones para recuperación de finos, es un sistema de ciclones colocados en serie inmediatamente a la salida de la corona. El objetivo de su instalación es la recuperación de los polvos finos que entran en la zona de transporte neumáti

co (debido a su poco peso) y que alcanzan a salir de la zona de reacción. Como ya dijimos que la corona es la parte más fría del proceso con respecto al lecho fluidizante, ahí comienza a condensarse el vapor de agua que por arrastre del gas fluidizante, va a depositarse en los ciclones terminando su licuefacción.

- i) Toma de muestras gaseosa, es la salida del sistema, la cual puede conectarse a cualquier aditamento que nos ayude a la recolección de los gases que salen del reactor para su análisis, excepto el gas fluidizante que para nuestro sistema se comporta como inerte.
- j) Medidores de flujo. Son dos medidores de flujo (rotámetros) conectados en serie con el sistema, uno a la entrada del mismo y otro a la salida a continuación de los ciclones. El objetivo es conocer la velocidad del gas fluidizante y su volumen por unidad de tiempo, además que la diferencia de los incrementos entre los dos medidores de flujo nos permiten conocer la cantidad de gas que se desprende durante la reacción. La Fig. representa un diagrama del equipo.

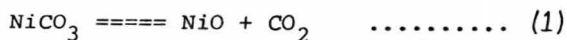
4. Cuantificación de la Reacción.-

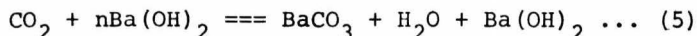
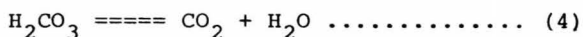
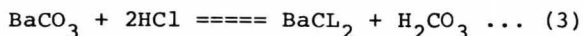
La cuantificación de los productos de la reacción con respecto al tiempo, nos proporciona información acerca de la velocidad con que se lleva a cabo la reacción y el probable mecanismo que sigue. En la reacción de descomposición térmica del carbonato de níquel se puede evaluar la reacción por dos métodos:

- a) Pesando el producto sólido.
- b) Analizando cuantitativamente el producto gaseoso.

La segunda opción es más factible dado el diseño del equipo, además que se puede seguir el desarrollo de la reacción sin interrumpir el proceso.

Las reacciones a continuación nos indican la forma de cuantificar al producto gaseoso:





Las reacciones 1, 2, 3, y 4 se llevan a cabo al momento de realizar la titulación, pero es la número 5 la que nos indica la cantidad de CO_2 absorbido por el hidróxido de bario, - porque lo que vamos a titular es el exceso de hidróxido en un -- volumen conocido de muestra.

A diversos intervalos de tiempo, se toman muestras y se titula.

Por lo que respecta a la temperatura a la que se lleva a cabo la descomposición, se cuenta con los termopares y - el equipo automático de registro que a diversos intervalos de -- tiempo van indicando las temperaturas del proceso.

Los manómetros nos indican la presencia del CO_2 - desprendido porque se incrementa la presión dentro del sistema - al incrementarse el volumen total de gases. Por otra parte, los medidores de flujo terminan por aseverarnos lo anteriormente dicho con respecto al desprendimiento de gases.

EXPERIMENTOS REALIZADOS.

Fluidización.-

La determinación de las condiciones de operación de nuestro sistema fué determinado primeramente en base a las características de los fenómenos de fluidización. Con atención especial a la parte de "Desviaciones del comportamiento ideal de sistemas fluidizados", se trató de seleccionar un tamaño de partícula, el cual no induzca desviaciones considerables en el comportamiento de nuestro sistema, ya que la causa principal de esos problemas se origina en el plato distribuidor de cuya porosidad dependen muchas características del lecho fluidizado siendo de suma importancia una buena elección de la granulometría.

Se encontró que el tamaño óptimo de partícula para nuestro sistema en específico, corresponde a la malla -60 + 100. Por otra parte, se facilita bastante la elaboración de la curva de fluidización con bastante exactitud, lo cual nos permite determinar en forma práctica la velocidad mínima de fluidización.

También es necesario conocer el peso de la cama de sólidos, ya que de ello dependerán las presiones interna y la presión total del sistema. Por otra parte, es la única forma de realizar un balance de materiales, ello es indicio de la efectividad del equipo y del proceso mismo.

Una vez controlado el comportamiento del equipo desde el punto de vista de fluidización, se estará en posición de comenzar los experimentos de cinética.

Cinética.-

A lo largo de los experimentos realizados, se trató de seguir a la reacción de descomposición térmica y los cambios que le ocurren en función del tiempo.

Para tener una idea del momento en el que empieza la reacción, se tomó como base de comparación un análisis

sis termogravimétrico realizado a la muestra. Ahí se indica - que la temperatura a la cual comienza la primera transformación es a los 50°C y termina a los 216°C de donde se deduce que el - material está completamente deshidratado.

El segundo cambio importante, corresponde al inicio de la descomposición térmica y que sucede a los 281.66°C y termina a los 375°C teniendo un máximo a los 341.65°C.

La toma de muestras gaseosas comienza unos 55°C por debajo de la temperatura de inicio de descomposición térmica y se prosigue muestreando a diversos intervalos de tiempo - hasta que el análisis indique que ya no hay más desprendimien- to de CO₂.

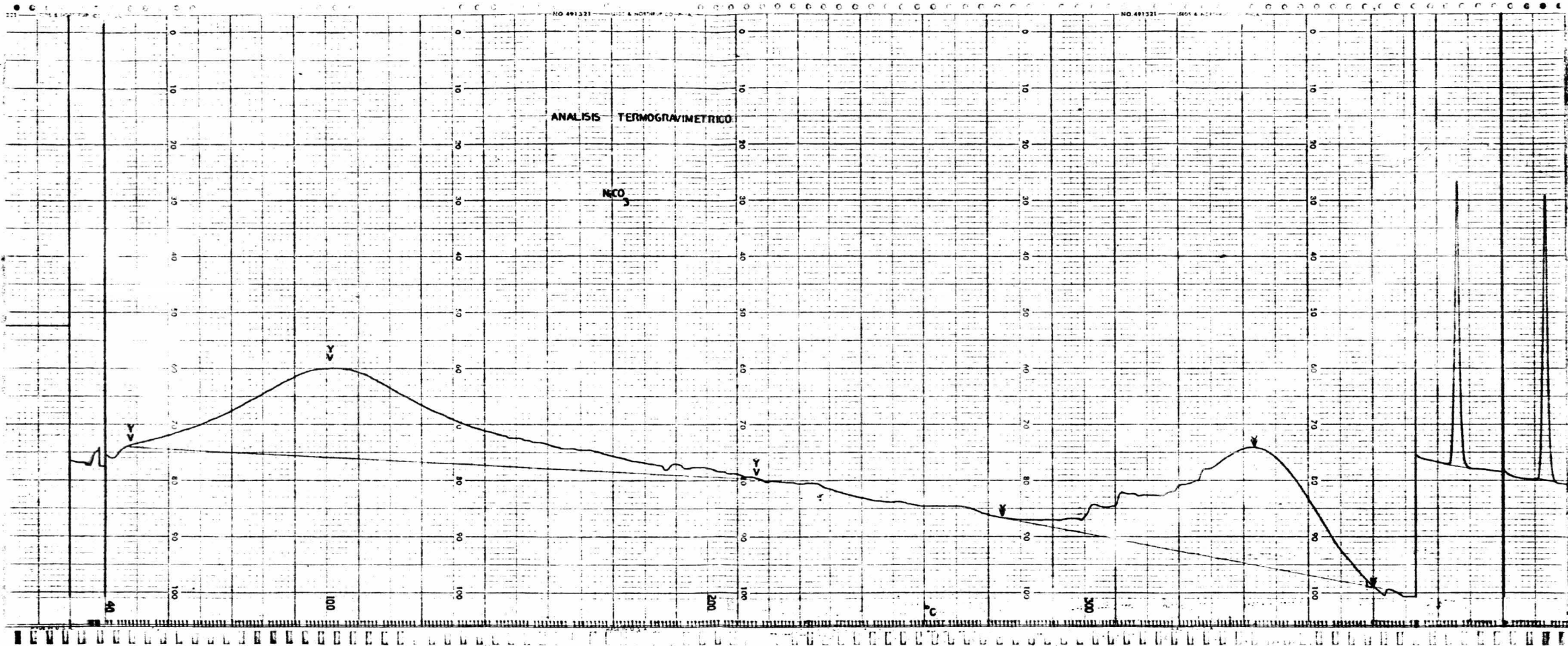
Mientras tanto, el cambio de temperaturas en -- todo el lecho fluidizado, está siendo registrado automáticamente por el selector graficador (Multichannel Selector Transokomp 288-Phillips). Los manómetros indicarán el incremento de la -- presión del sistema.

Como condición inicial de trabajo del reactor, - se tiene un lecho fluidizado (ajustado a su velocidad mínima de fluidización) y con el horno a una temperatura inicial de 25°C que se irá incrementando hasta los 400°C como máximo.

Es necesario mantener bien fluidizado al lecho para que la presión parcial del CO₂ no se incremente demasia- do en la vecindad de los sólidos de la cama.

ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO

NECO



RESULTADOS.

Fluidización.-

Los resultados de los experimentos sobre fluidización se encuentran expresados en la gráfica de curvas de fluidización correspondientes a 10,30 y 50 gramos respectivamente de peso de la cama de sólidos (malla -60 + 100). De dicha gráfica se puede encontrar prácticamente la velocidad mínima de fluidización.

La velocidad mínima de fluidización correspondiente a 50 gramos es de 8.33 cm/seg y una caída de presión de 139 mm Hg. La razón por la cual se reporta únicamente esta velocidad mínima de fluidización, es porque en los experimentos de cinética se empleó este peso de la cama de sólidos.

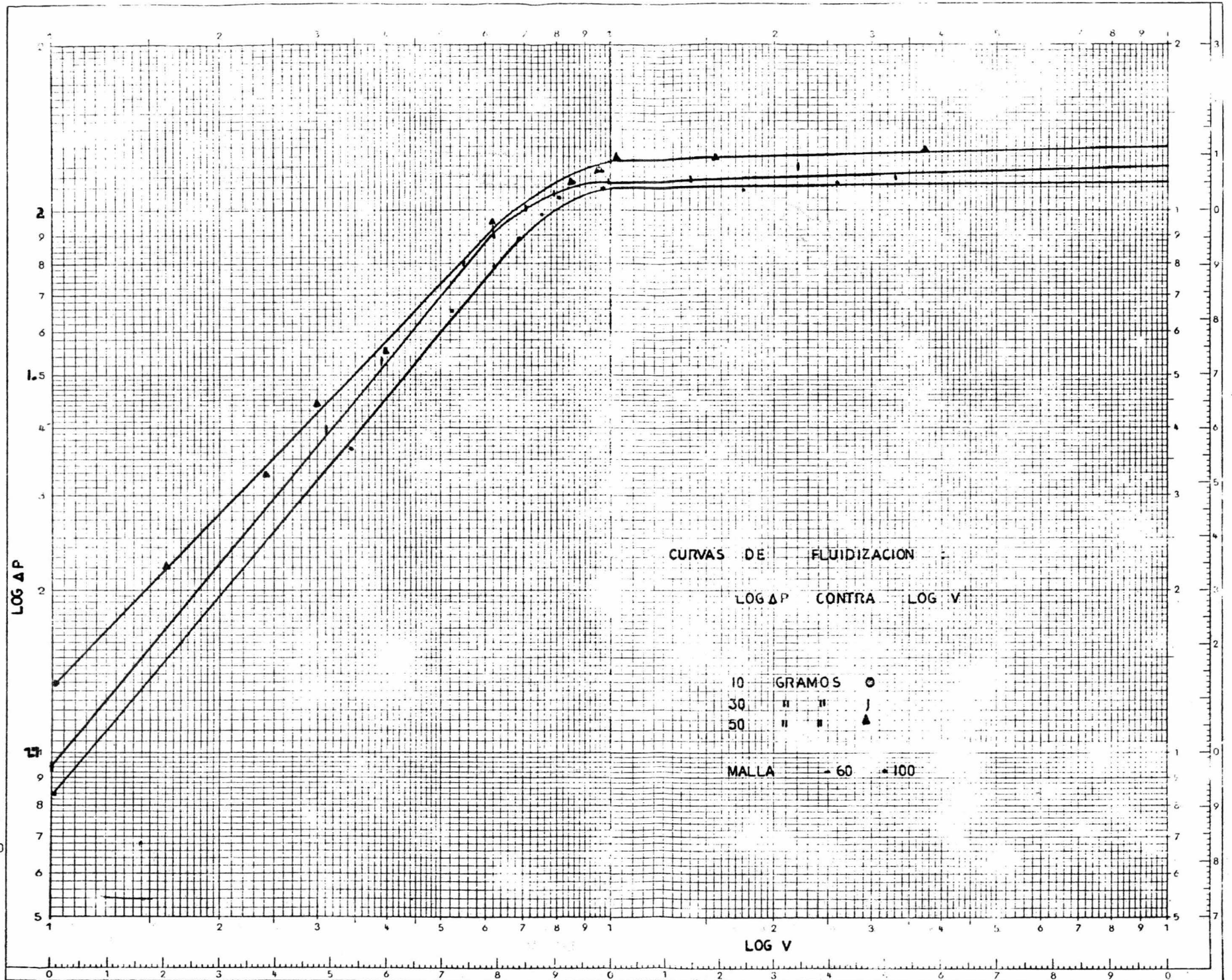
Se puede observar claramente que ninguna de las tres curvas muestra la joroba característica a un comportamiento ideal, ello obedece a que dentro del lecho fluidizado hay -- regiones no fluidizadas y existe, aunque en mínima cantidad, -- canalización. Todo esto es causado por los termopares que bajan desde la corona del reactor hasta el plato distribuidor. A pesar de estas desviaciones, las curvas conservan su utilidad práctica, de ello ya se discutió con anterioridad en el capítulo correspondiente a Desviaciones del comportamiento ideal de sistemas fluidizados.

Cinética.-

Para encontrar un comportamiento promedio del -- sistema reaccionante, se llevaron a cabo varias corridas de material. Aquí únicamente reportaremos una de ellas completa, ya que consideramos que es de las más representativas y que nos da una idea clara de la situación. Las otras corridas proporcionan resultados similares y de las cuales obtendríamos la misma información.

Además el material se observó al microscopio para ir observando paulatinamente las transformaciones sufridas -- a lo largo del proceso, encontrando detalles muy importantes.

DINA 4
 Nr. 8123
 log x log
 Modul 160



El carbonato de níquel observado y cuyo análisis y fórmula se indicaron al principio del capítulo denominado "Experimental", mostraba al microscopio pequeños cristales de diversas formas con aristas planas. Al cruzar los polarizadores del microscopio se observa que esos cristales tienen en su interior muchas rayas pequeñas que son indicio de un cambio de orientación o de una distorsión del cristal mismo.

Al ir aumentando la temperatura y fluidizando, - se tomaron muestras para observarlas, encontrando que esas pequeñas rayas se iban haciendo difusas y oscureciéndose, lo cual iba en aumento hasta que el cristalito pasa a un color negro. - Lo último en cambiar de color son las orillas en la mayoría de los pequeños cristales observados.

A continuación se describen los datos de la corrida número 5.

Corrida No. 5

Peso de muestra: 50 grs.

malla -60 + 100

Temp. ambiente 18.5°C

Canal	Temp. °C	Grs. CO ₂ muestra
1	150	0.00
2	155	
3	158	
4	160	
5	155	
1	226	0.0156
2	240	0.0625
3	241	0.0894
4	241	0.0957
5	238	0.1053

Canal	Temp. °C	grs. CO ₂ muestra
1	226	0.134
2	244	0.165
3	245	0.189
4	246	0.202
5	241	0.236
1	225	0.252
2	245	0.261
3	246	0.273
4	247	0.278
5	245	0.278
1	226	0.278
2	247	0.279
3	249	0.279
4	252	0.275
5	247	0.260
1	227	0.252
2	248	0.204
3	250	0.191
4	250	0.176
5	247	0.145
1	227	0.085
2	248	0.048
3	249	0.008
4	251	
5	247	
1	227	
2	248	
3	249	
4	253	
5	248	

Medidores de flujo

	Entrada	Salida
inicial	42.41 dm ³	47.36 dm ³
final	52.40	61.43
incremento	9.98	13.07
diferencia	3.09 dm ³	

P_{máx.} 4 mm Hg.

Hora de inicio 11.00 a.m.

Hora de final

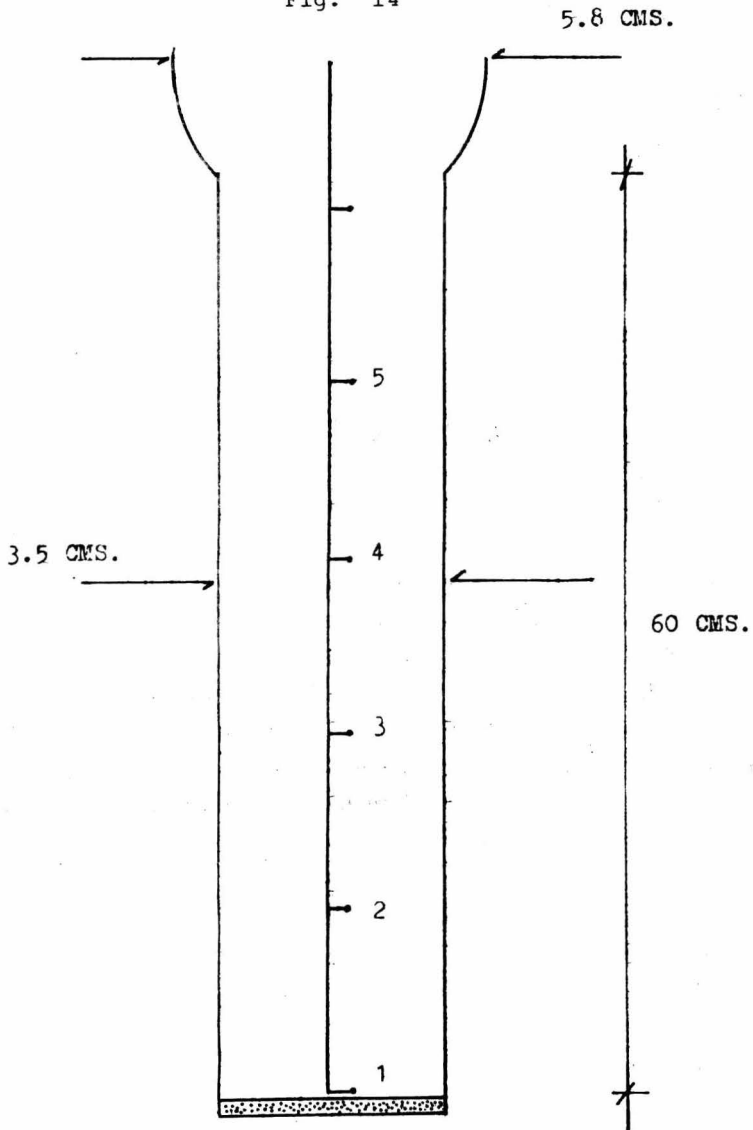
de la corrida. 12.10 p.m.

Nota:

La columna de grs. de CO₂ muestra, sólomente se relaciona con la columna de temperaturas para indicar la temperatura a la que se comenzó a muestrear y la temperatura a la que se terminó la serie de muestras. Además en esa forma, nos damos una idea de lo que sucede en el interior del reactor.

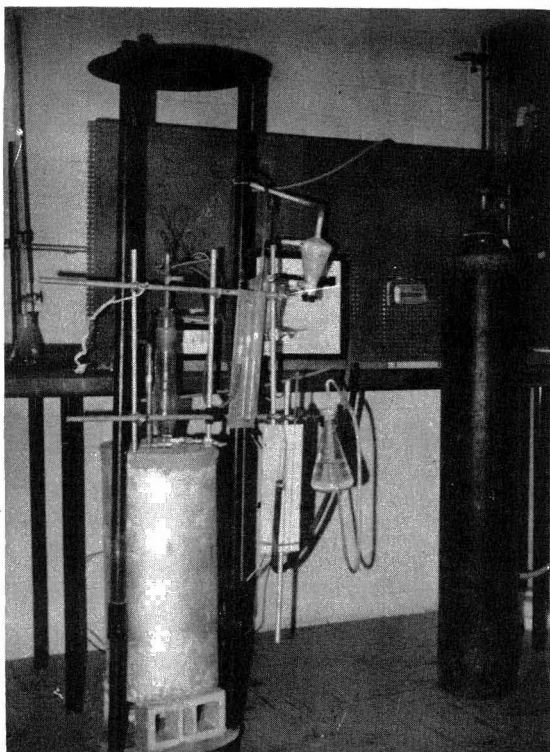
El valor denominado diferencia corresponde al CO₂ desprendido y algo de vapor de agua.

Fig. 14



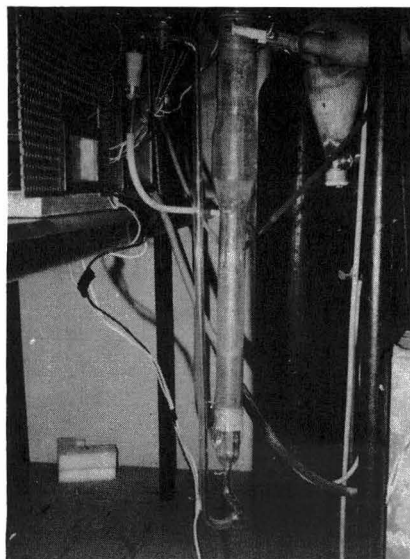
DISTRIBUCION DE LOS TERMOPARES
DENTRO DEL REACTOR.

Fig. 15

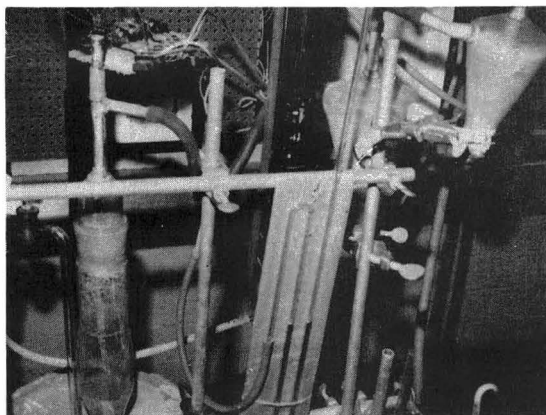


FOTOGRAFIA DEL EQUIPO COMPLETO

Fig. 16



REACTOR



CORONA DEL REACTOR

CONCLUSIONES:

Realizar experimentos sobre cinética química equivale en cierta proporción a seleccionar un modelo matemático que nos describa el comportamiento de un sistema reaccionante.

Consecuentemente elegir un modelo implica la aceptación de una ecuación y viceversa. Si el modelo corresponde aproximadamente al comportamiento del sistema, su expresión matemática será predecida y descrita en base a expresiones cinéticas ya establecidas. Si el modelo difiere de la realidad, entonces las expresiones cinéticas serán inútiles.

Debemos recordar que un riguroso análisis matemático basado en un modelo el cual no se asemeja a la realidad es despreciable para el ingeniero quién debe predecir el proceso y calcular las condiciones de operación reales del mismo. Como se puede ver, el modelo debe ser una combinación de expresiones cinéticas y otros parámetros que adaptan nuestras ecuaciones al comportamiento observado en procesos de laboratorio.

En la primera parte de la tesis, se pretendió -- mostrar modelos y sus respectivas ecuaciones de los mecanismos que podrían describir el comportamiento de nuestro sistema; sin embargo, debemos hacer la consideración de que nuestro material viene acompañado de muchas impurezas y que por lo tanto su comportamiento no estará descrito exactamente por el modelo que hemos elegido.

Los resultados obtenidos en la experimentación -- son solamente una guía para adquirir un criterio del comportamiento del material en estudio y no una plena afirmación del mecanismo de reacción basado en alguno de los modelos cinéticos -- aquí expuestos.

La reacción de descomposición se realiza en varias etapas; algunas en mayor grado que otras, pero al final -- encontramos que son solamente dos mecanismos que pueden controlar la reacción y que engloban las diversas etapas en que se --

realiza la descomposición térmica. Dichos mecanismos son:

- a) Reacción química de interfase.
- b) Transporte de calor y difusión a través de la capa laminar que rodea la partícula.

La secuencia de etapas en que los reactivos se convierten en productos constituye el mecanismo de la reacción. Algunas etapas son más lentas que otras y la velocidad que se determina experimentalmente es la de la etapa más lenta del -- mecanismo (llamada etapa determinante de la velocidad).

La ley de velocidad de una reacción puede ser -- simplemente de primer orden respecto a una sola sustancia reaccionante. Esto no significa necesariamente que la reacción se efectúe en una sola etapa, pero sí significa que la etapa que -- determina la velocidad se relaciona sólo con dicha sustancia -- reaccionante.

Si la reacción de descomposición térmica es controlada por mecanismos de transporte, su reactividad en camas -- empacadas podría ser diferente a su reactividad en camas fluidizadas. Por otra parte, si la reacción es químicamente controlada, no se encontrará diferencia alguna en la reactividad.

Tomando en consideración la primera parte del -- párrafo anterior además del análisis termogravimétrico y los -- experimentos de fluidización, consideramos que el mecanismo que controla a la descomposición térmica del carbonato de níquel es del tipo de transferencia de masa y calor, es decir, la reactividad mostrada en cama empacada es diferente a la reactividad -- mostrada en cama fluidizada. Ello queda indicado por la diferencia de tiempo de reacción entre ambos sistemas y la temperatura a la que se lleva a cabo la transformación.

Sin embargo, la contribución hecha por los fenómenos químicos no debe desecharse y sí en cambio emplearse para apoyar nuestras afirmaciones acerca del mecanismo controlante -- de la reacción.

La velocidad de una reacción queda determinada por la suma de las resistencias relativas que ofrecen cada uno de los mecanismos controlantes. La reacción química de interfase se ve favorecida por las condiciones del sistema, ya que a cualquier temperatura la velocidad a la cual la descomposición química se lleva a cabo es constante; entonces la reacción tendrá lugar a una velocidad inversamente proporcional a la presión parcial del producto gaseoso (CO_2) en el frente de la reacción.

La fluidización ocasiona que la presión parcial del CO_2 en la vecindad de la partícula sea baja y la velocidad de reacción sea elevada. Por lo tanto, la reacción química de interfase, se lleva a cabo rápidamente no oponiendo mucha resistencia al cambio del sistema; consecuentemente este mecanismo no controla la reacción.

La transferencia de calor es importante en el control de la velocidad de la reacción. La temperatura del frente de reacción no será la misma que el de la fase gaseosa que rodea la partícula. Esto ocasiona que el proceso de transferencia de calor sea inestable.

FORMA GENERAL DE LEYES DE VELOCIDAD

	EXPRESION DE LA VELOCIDAD	FORMA INTEGRADA
Primer orden	$-\frac{d(A)}{dt} = k(A)$	$kt = \log_e \frac{(A)_0}{(A)_t}$
Segundo orden	$-\frac{d(A)}{dt} = k(A)^2$	$kt = \frac{(A)_0 - (A)_t}{(A)_0(A)_t}$
	$-\frac{d(A)}{dt} = k(A)(B)$	$kt = \frac{1}{(A)_0 - (B)_0} \log_e \frac{(A)_t(B)_0}{(A)_0(B)_t}$
Tercer orden	$-\frac{d(A)}{dt} = k(A)^2(B)$	$kt = \frac{1}{(2(B)_0 - (A)_0)^2} \frac{(2(B)_0 - (A)_0)((A)_0 - (A)_t) + (A)_0(A)_t}{(A)_0(A)_t} + \log_e \frac{(A)_t(B)_0}{(A)_0(B)_t}$

B I B L I O G R A F I A

1. Fundamentos de Fisicoquímica.
Maron y Prutton
Limusa Wiley, 1970.
2. Chemistry of Solids.
A.K. Galwey
Science Paperbacks - First Edition 1967 G.B.
3. An Introduction to Chemical Metallurgy.
R.H. Parker, Pergamon Press
First Edition 1967. G.B.
4. Chemical Kinetics.
B. Stevens
Science Paperbacks - Second Edition 1970.
5. The Principles of Chemical Equilibrium.
Kenneth Denbigh,
Third Edition - Cambridge University Press 1971.
G.B.
6. Fluidization.
J. F. Davison and D. Harrison
Academic Press London, 1971.
7. Introduction to Metallurgical Thermodynamics.
David R. Gaskell.
Mc Graw - Hill - 1973.

8. Kuni, D. y Levenspiel, O:
"Fluidization Engineering" -
John Wiley and Sons, Inc. 1969.
9. Carman: "Flow of Gases Through Porous Media"
Caps. 1 a 7 - Academic Press, Inc.
New York, 1956.
10. Leva, Weintraub, Grummer, Pllichick and Storch:
"Fluid Through Packed and Fluidized Systems"
U. S. Bureau of Mines Bull.
11. Ergun: Chem. Eng. Progr. 48, 89 (1952).
12. Lewis, Gilliland and Bauer.
Ind. Eng. Che.- 41,1104 (1949).
13. Leva - Che. Eng. Oct. 1957, Pág. 289.
November 1957, Pág. 266 - Dic. 1957, Pág. 267.
14. Sherwood y Pigford - Absorption and Extraction
2a. Ed. Mc Graw - Hill Book Company, Inc.
New York, 1954.
15. Treybal - "Mass Transfer Operations".
Mc Graw - Hill Book Company, Inc.
New York, 1955.
16. Chu, Kalil y Weteroth - Chem. Eng. Progr.
49,141 (1953).
17. Kettering, K. N., Manderfield, E.L., Smith, J.M.
Heat and Mass Transfer in Fluidized Systems,
Chem. Eng. Progr. 46,3,139 (1950).

18. Role of heat and Mass Transfer in Gas-Solid.
Reactions Involving Two solid phases within
Sintered Pellets.
A.W.D. Hills paper 536,244: 669.04
Imperial College, London.
19. Rate - Limiting Reactions in High-Temperature
Oxidation Processes.
B.B. Argent and Neil Birks.
Department of Metallurgy,
University of Sheffield.

I N D I C E

	Pág.
CAPITULO I	
INTRODUCCION	3
GENERALIDADES	5
CARACTERISTICAS DEL OXIDO DE NIQUEL	7
CAPITULO II	
TERMODINAMICA DE LA REACCION	9
FACTORES ESTRUCTURALES	16
CAPITULO III	
CINETICA:	
MECANISMO DE LA REACCION	18
REACCIONES DE DESCOMPOSICION TERMICA	20
CARACTERISTICAS CINETICAS DE LAS REACCIONES DE DESCOMPOSICION DE FASE SOLIDA	23
TRANSFERENCIA DE MASA Y CALOR	30
DISCUSION Y RESUMEN DE LOS MECANISMOS QUE CONTROLAN LA REACCION	45
SISTEMA DE LECHO FLUIDIZADO	58

	Pág.
DESVIACIONES DEL COMPORTAMIENTO IDEAL DE SISTEMAS FLUIDIZADOS	64
TRANSFERENCIA DE CALOR Y MASA PARA UNA SOLA PARTICULA	70
TRANSFERENCIA DE CALOR EN CAMAS FLUIDIZADAS	74
CAPITULO IV	
EXPERIMENTAL	85
EXPERIMENTOS REALIZADOS	90
CAPITULO V	
RESULTADOS	93
CONCLUSIONES	101
BIBLIOGRAFIA	105