8.4. Reacciones gas sólido no catalíticas

$$A\,(gas) + B\,(sólido) \longrightarrow C\,(gas) + D\,(sólido)$$

reactivo
se consume

T. externo lento

$$\frac{M_B}{c\rho_B R_S} k_{RS} C_{AG}\, t = 1 - \frac{R_C}{R_S} \qquad [8.118a]$$

Difusión rápida

$$\frac{M_B}{c\rho_B R_S} k_{RS} C_{AG}\, t = 1 - \frac{R_C}{R_S} \qquad [8.118a]$$

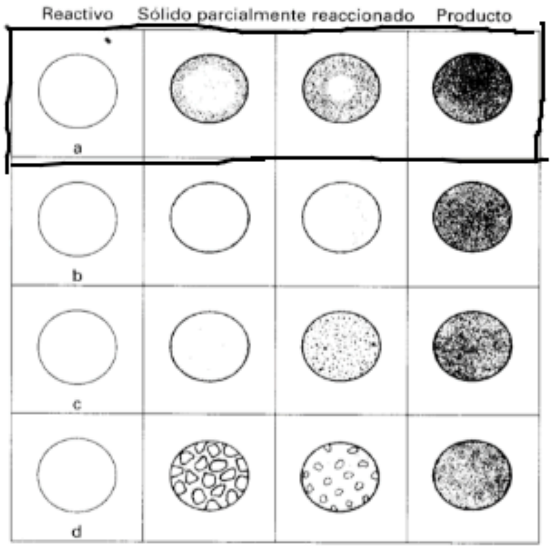


FIGURA 8.4.1. Modelos de reacciones gas-sólido. Avance de la reacción. b) Modelo general. a) Modelo de núcleo heterogémeo. c) Modelo de núcleo homogéneo. d) Modelo de granos diferenciales.

→ modelo núcleo heterogéneo (sin reaccionar)

Modelo núcleo sin reaccionar

General

$$\frac{M_B k_{RS} C_{AG}}{c\rho_B R_S} t = \frac{1}{3}\left[\frac{k_{RS}R_S}{D_e}\ \frac{D_e}{k_G R_S}\right]\left[1-\frac{R_C^3}{R_S^3}\right] + \frac{k_{RS}R_S}{2D_e}\left[1-\frac{R_C^2}{R_S^2}\right] - \frac{k_{RS}R_S}{3D_e}\left[1-\frac{R_C^3}{R_S^3}\right] + \left[1-\frac{R_C}{R_S}\right] \qquad [8.113]$$

Difusión capa prod lenta

$$\frac{M_B\, k_{RS}\, C_{AG}}{c\rho_B} t = \frac{k_{RS}\, R_S^2}{2D_e}\left[1-\frac{R_C^2}{R_S^2}\right] - \frac{k_{RS}\, R_S^2}{3D_e}\left[1-\frac{R_C^3}{R_S^3}\right] \qquad [8.115b]$$

Tabla 8.4.1. Influencia del radio de partícula en el tiempo necesario para alcanzar la conversión total t_{MAX}

núcleo sin reaccionar

Etapa de cinética lenta	Modelo Heterogéneo	Modelo Homogéneo
Transporte externo	$t_{MAX} = f_E(R_S)$	$t_{MAX} = f_E(R_S)$
Transporte interno	$t_{MAX} = f_E(R_S^2)$	
Reacción química	$t_{MAX} = f_E(R_S)$	No influye el radio
Reacción química + transporte interno	$t_{MAX} = f_E(R_S) + f_T(R_S^2)$	

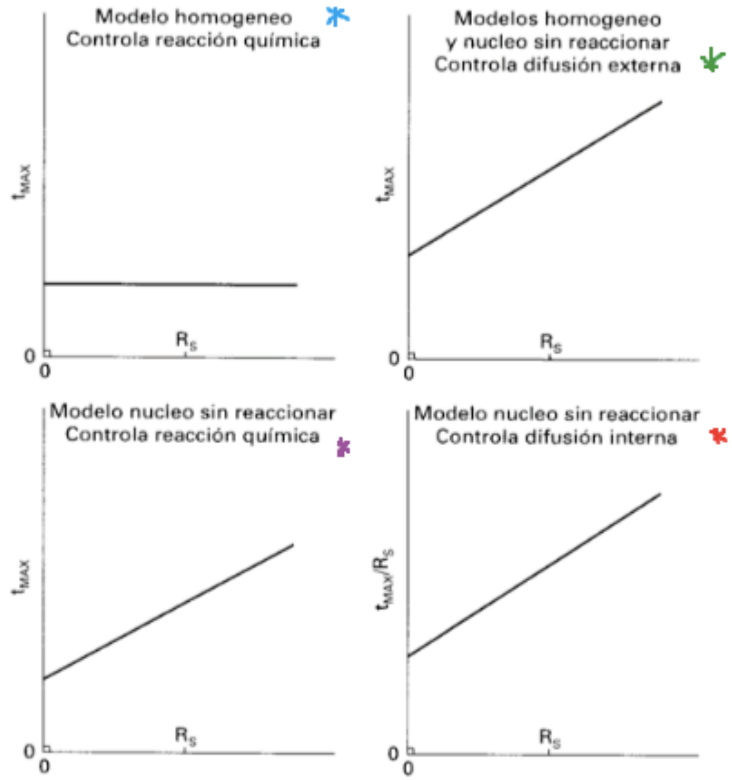


Figura 8.4.6. Representación lineal de t_{max} para los diferentes modelos.

Modelo núcleo sin reaccionar

$$\frac{R_C}{R_S} = \left[1 - X_B\right]^{1/3} \qquad [8.127]$$

Controla t. externo

$$\frac{3M_B}{c\rho_B R_S} k_G C_{AG} t = 1 - \frac{R_C^3}{R_S^3} = X_B \qquad [8.128]$$

Controla reacción química

$$\frac{M_B}{c\rho_B R_S} k_{RS} C_{AG} t = 1 - \frac{R_C}{R_S} = 1 - \left[1 - X_B\right]^{1/3} \qquad [8.129]$$

Controla difusión (interna)

$$\frac{t}{R_S^2} = \frac{c\rho_B}{M_B C_{AG} 6D_e}\left[3\left[1 - (1 - X_B)^{2/3}\right] - 2X_B\right] \qquad [8.131]$$

Controlan (difusión)
Reacción + transporte interno

$$\frac{M_B k_{RS} C_{AG}}{c\rho_B R_S} t = \left[\frac{k_{RS} R_S}{6D_e}\left[3\left(1 - (1 - X_B)^{2/3}\right) - 2X_B\right]\right] + \left[1 - (1 - X_B)^{1/3}\right] \qquad [8.132]$$

1531

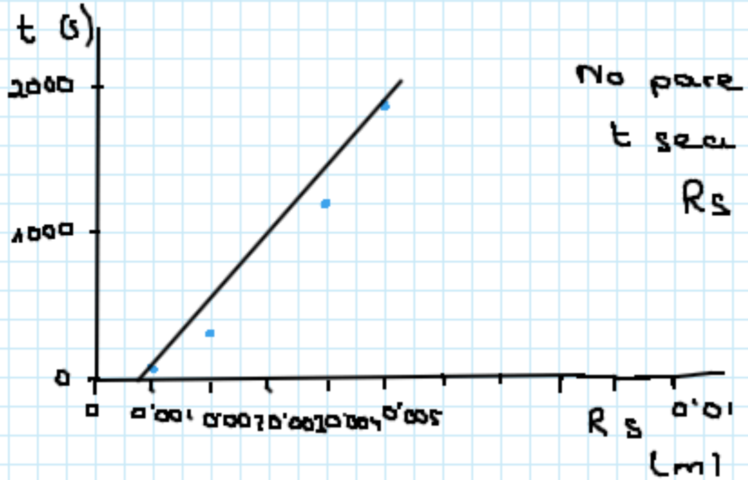
EJERCICIO 3

Se han realizado pruebas para conocer la cinética de un proceso gas sólido no catalítico $A(g)+B(s)\rightarrow C(g)+D(s)$ En estas pruebas C_A se mantiene constante, y se mide el tiempo necesario para que las partículas alcancen la conversión del 60 por ciento. Los datos obtenidos se recogen en la tabla.

Tiempo en segundos.	1875	1200	300	75	¿??
Radio de las partículas m	0,005	0,004,	0,002	0,001	0,01

Indíquese un modelo para el proceso

Estímese el tiempo necesario para alcanzar la conversión de 0,60 con un radio de partícula de 0,01m.



No parece que t sea función de Rs

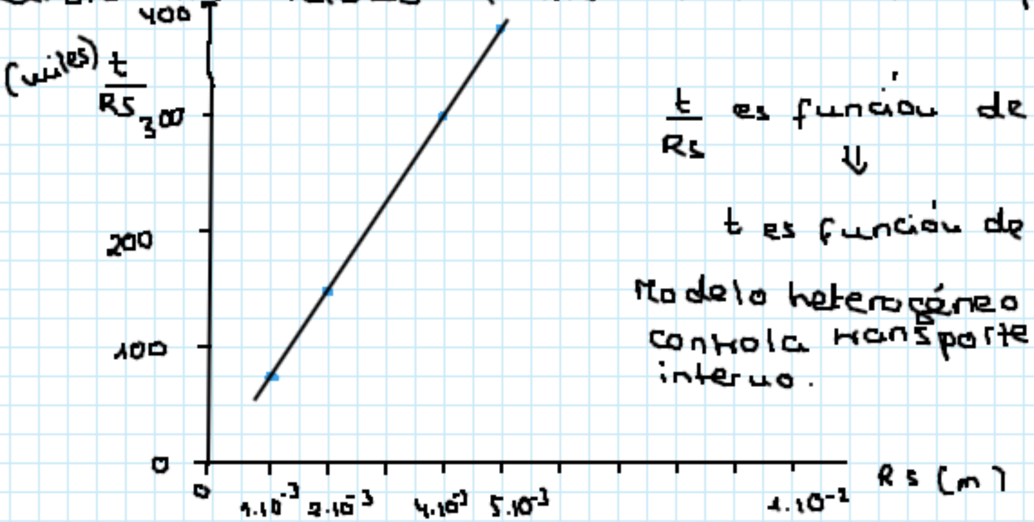
Manteniendo CA constante, se busca si existe una relación funcional entre el tiempo para $X_B = 0'60$ y Rs o R_s^2

t/Rs $\quad \frac{1875}{0'005} = 375000$

$\frac{1200}{0'004} = 300000$

$\frac{300}{0'002} = 150000$

$\frac{75}{0'001} = 75000$



$\frac{t}{R_s}$ es función de Rs

⇓

t es función de R_s^2

Modelo heterogéneo, controla transporte interno.

1531

EJERCICIO 3

Se han realizado pruebas para conocer la cinética de un proceso gas sólido no catalítico $A(g)+B(s) \rightarrow C(g)+D(s)$ En estas pruebas C_A se mantiene constante, y se mide el tiempo necesario para que las partículas alcancen la conversión del 60 por ciento. Los datos obtenidos se recogen en la tabla.

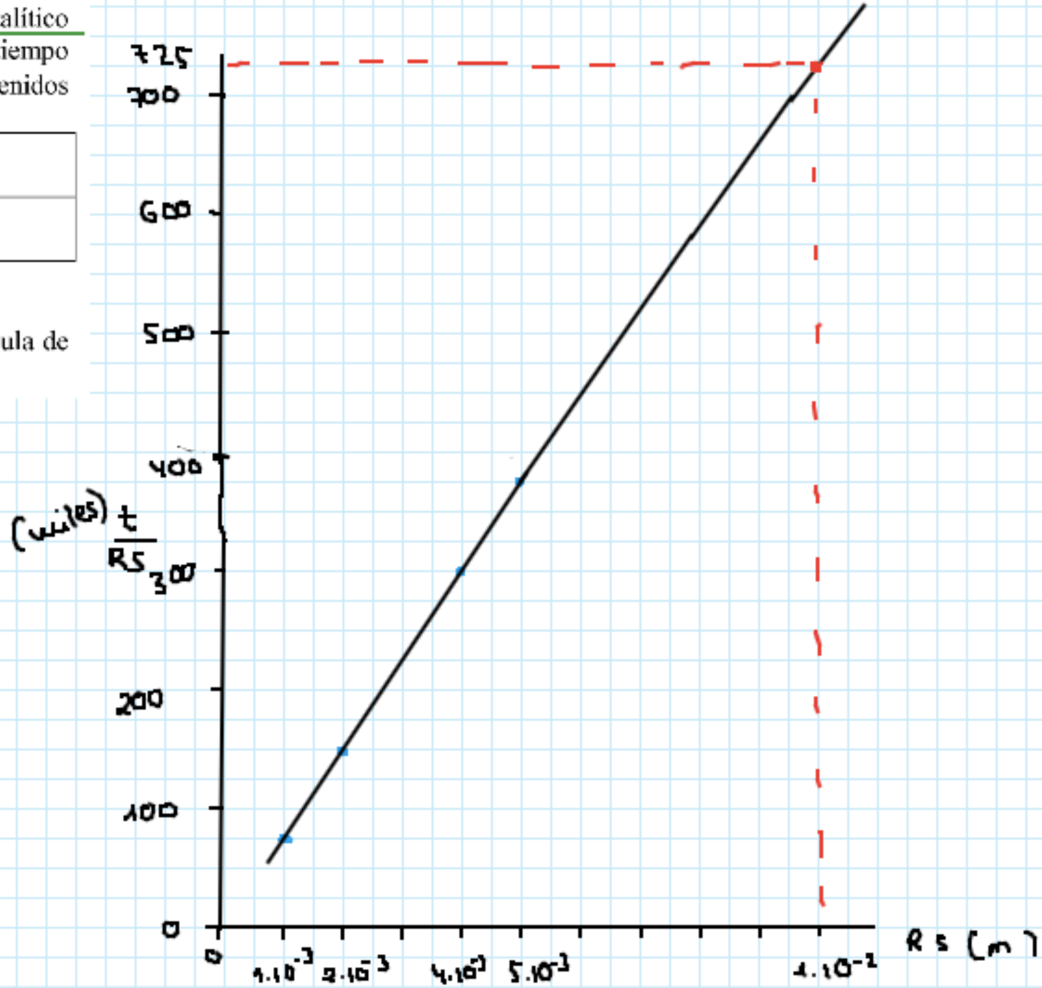
Tiempo en segundos.	1875	1200	300	75	¿??
Radio de las partículas m	0,005	0,004,	0,002	0,001	0,01

Indíquese un modelo para el proceso

Estímese el tiempo necesario para alcanzar la conversión de 0,60 con un radio de partícula de 0,01m.

$$\frac{t}{R_s} = 725000$$

$$t = 725000 \cdot 0'01 = 7250 \text{ s}$$



Ejercicio 3.- 1550

Se han realizado pruebas para conocer la cinética de un proceso gas sólido no catalítico $A(g)+B(s)\rightarrow C(g)+D(s)$ En estas pruebas C_A se mantiene constante, y se mide el tiempo necesario para que las partículas alcancen la conversión del 60 por ciento. Los datos obtenidos se recogen en la tabla.

Tiempo en segundos.	1875	1200	300	75	7500
Radio de las partículas m	0,005	0,004,	0,002	0,001	0,01

Justifíquese un modelo para el proceso

$\frac{t}{R_S}$ es función de R_S

⇓

t es función de R_S^2

(modelo heterogéneo controla transporte interno)

Controla Difusión interna

$$\frac{M_B k_{RS} C_{AG}}{c\rho_B} t = \frac{k_{RS} R_S^2}{2D_e}\overbrace{\left[1-\frac{R_C^2}{R_S^2}\right]}^{cte} - \frac{k_{RS} R_S^2}{3D_e}\overbrace{\left[1-\frac{R_C^3}{R_S^3}\right]}^{cte} \qquad [8.115b]$$

$X_B = 0'60 \longrightarrow \frac{R_C}{R_S}$

Ejercicio 3

15 sr

En un proceso gas -sólido no catalítico se sospecha que la difusión interna es la etapa controlante del proceso, para comprobarlo y para estimar el coeficiente de difusión efectivo se ha realizado tres ensayos, de acuerdo a los resultados indique la etapa controlante del proceso y el valor del parámetro De.

Datos

Relación de concentraciones $= [M_B C_{AG} / a\rho_B] = 210^4$ adimensional siendo **a** la relación de coeficientes estequiométricos,

Radio de las partículas, 0.2 cm

Resultados experimentales

Tiempo de ensayo, s	300	900	1470
Conversión	0.3	0.5	0.6

$$\frac{t}{R_S^2} = \boxed{\frac{\overset{a}{c}\rho_B}{M_B C_{AG} 6D_e}}\left[3\left[1-(1-X_B)^{2/3}\right]-2X_B\right] \qquad [8.131]$$

$X_B = 0'3$

$\frac{m^2}{s}$ ó $\frac{cm^2}{s}$

$$De = \frac{c\rho_B}{M_B C_{AG}} \frac{R_S^2}{6t}\left[3\left[1-(1-X_B)^{2/3}\right]-2X_B\right]$$

Sacar De con los datos de los 3 ensayos. Si sale aprox. cte se acepta la difusión interna como etapa controlante

De = promedio de los 3 valores

Ejercicio 4.- 14J1

Se han realizado ensayos para comprobar la etapa más lenta del proceso

$A(g)+B(s)\rightarrow C(g)+D(s)$ $\longrightarrow$ gas - sólido no catalítico

Se ha mantenido el sólido en presencia de gas de modo que la concentración de éste ha sido constante

rc/Rs

Se han medido los tiempos necesarios para alcanzar una relación R_C/R_S dada.

Estos datos se recogen en la tabla adjunta

visual cte => ~~t = f(Rs)~~ cte => $t = f(R_S^2)$

Rs (m)	RC/RS	.t (min)	t/R_S	t/R_S^2	
0,02	0.95	40	2000	100000	
0,01	0.95	10	1000	100000	cte
0,006	0.95	3.6	600	100000	
0,02	0.8	578		1445000	
0,01	0.8	144		1440000	cte
0,006	0.8	52		1444444'4	
0,02	0.5	2778		6945000	
0,01	0.5	694		6940000	cte
0,006	0.5	250		6944444'4	
0,02	0.3	4355		10887500	
0,01	0.3	1089		10890000	cte
0,006	0.3	392		10888888'8	

Justifique el modelo más apropiado para predecir los resultados.

$\frac{t}{R_S^2} \simeq$ cte para cada relación $\frac{R_C}{R_S}$

que corresponde a una cierta conversión

$t = f(R_S^2)$ para cada conversión

Modelo heterogéneo controla el transporte interno.

1492

Ejercicio 3. En un proceso gas sólido no catalítico, en el que no influye la difusión externa, se ha sometido a reacción a un sólido cuyas partículas son de idéntico tamaño, 1 cm de radio, con un gas (A) cuya concentración se mantiene prácticamente constante, comprobándose que la reacción ocurre según un modelo de núcleo decreciente y al alcanzar la zona reaccionada hasta un 0,1 del radio total, se necesitan 14 horas. Como se desea rebajar el tiempo de tratamiento se ha tratado en idénticas condiciones (isotermas) el sólido, si bien su radio se ha disminuido a 0,1 cm, esperando así que el tiempo para alcanzar la zona reaccionada, el, 0,1 del radio, sea de 1,4 horas, sin embargo se ha necesitado, 0,14h.

Justifique los hechos.

Datos $\quad k = 1\ s^{-1}, \quad De = 2\ 10^{-4}\ cm^2\ s^{-1}$

$$\frac{M_B C_{Ag}}{a\,\rho_B} t = \underbrace{+\frac{1}{6}\frac{R^2}{D_e}\left[3\left[1-\frac{r_C^2}{R^2}\right]-2\left[1-\frac{r_C^3}{R^3}\right]\right]}_{\text{difusión}} + \underbrace{\frac{R}{k}\left[1-\frac{r_C}{R}\right]}_{\text{reacción química}}$$

controla reacción química + difusión interna

modelo núcleo sin reaccionar

$De = 2 \cdot 10^{-4}\ cm^2 s^{-1} \ll k = 1\ s^{-1}$ $\longrightarrow$ controla la difusión

$$\frac{R}{k}\left[1-\frac{r_c}{R}\right] \lll \frac{1}{6}\frac{R^2}{De}\left[3\left[1-\frac{r_c^2}{R^2}\right]-2\left[1-\frac{r_c^3}{R^3}\right]\right]$$

$$\underbrace{\frac{M_B C_{AG}}{a\,\rho_B}}_{cte} t = \underbrace{\frac{1}{6}\frac{1}{De}}_{cte} R^2 \left[3\left[1-\frac{r_c^2}{R^2}\right]-2\left[1-\frac{r_c^3}{R^3}\right]\right]$$

para cada $\frac{r_c}{R}$ = cte

$t = f(R^2)$

por eso $R' = 0'1\,R$

$t' = 0'01\ t$