



ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA Y EL
TAMAÑO DE PARTÍCULAS EN REACCIONES SÓLIDO-
GAS NO CATALÍTICAS.

Adrián Amat Bernabéu y Sergio López Rodríguez



ÍNDICE

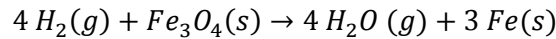
ÍNDICE.....	25
-------------	----

1. Enunciado.
 - 1.1 Proyecto común.
 - 1.2 Proyecto individual.
2. Objetivo.
3. Introducción.
4. Tratamiento matemático.
 - 4.1 Proyecto común.
 - 4.1.1 Difusión a través de película como etapa controlante.
 - 4.1.2 Difusión a través de la capa de ceniza como etapa controlante.
 - 4.1.3 Reacción química como etapa controlante.
 - 4.2 Proyecto individual.
 - 4.2.1 Resistencia en la reacción química.
 - 4.2.2 Resistencia a la difusión a través de la capa de cenizas.
 - 4.2.3 Resistencia a la difusión a través de la película gaseosa.
5. Resultados
 - 5.1 Proyecto común
 - 5.2 Proyecto individual
6. Conclusiones

1. Enunciado.

1.1 Proyecto Común.

El proceso de reducción de la magnetita (Fe_3O_4 , $\rho = 4600 \frac{kg}{m^3}$, $R = 5mm$) sigue el modelo SCM. La estequiometría de la reacción es



Con una velocidad aproximadamente proporcional a la concentración de hidrógeno en la corriente gaseosa (reacción de primer orden).

Si se realiza el proceso de reducción a $700^\circ C$ en la corriente al 20% en hidrógeno y una presión de 3 atm. Calcular el tiempo necesario para la conversión completa de la magnetita a hierro metálico.

Datos

$$D_e = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/s$$

$$k = 1939e^{-\frac{100000}{RT}} \text{ m/s}$$

$$k_g = 7 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$$

1.2 Proyecto individual

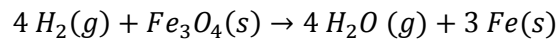
Se estudiará el efecto de la temperatura y el tamaño de las partículas de acuerdo a la reacción sólido-gas que se presenta. Se analizará el efecto que produce la variación de las mismas en las diferentes resistencias.

2. Objetivo.

Comparar y analizar los resultados y conceptos obtenidos al analizar el efecto de la variación del radio y de la temperatura sobre cada una de las tres resistencias. Esta variación de la temperatura y del radio se estudiará, primero, individualmente, y al final se compararan conjuntamente.

3. Introducción.

El problema a tratar es una reacción de reducción de partículas esféricas (reacción sólido-fluido no catalítica). En concreto la reacción que se da es la siguiente:



Contextualización:

Este tipo de reacciones se da fundamentalmente en altos hornos (y en la actualidad se está desarrollando un método nuevo por arco eléctrico). El alto horno se emplea en siderurgia para convertir el mineral de hierro en arrabio, hierro colado o fundición de primera fusión. Se trata de un cilindro vertical con un revestimiento interior refractario, en el cual se mantiene una columna estacionaria o descendente de sólidos y a través de los cuales se impulsa una corriente ascendente de gases calientes.

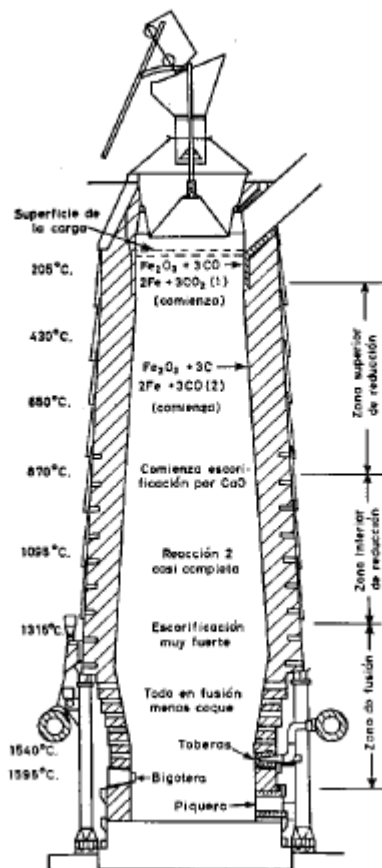


Figura 1. Corte de un alto horno.

Mineral de hierro, coque metalúrgico y caliza son introducida continuamente por la tragante. Conforme desciende la carga, se encuentra con una corriente ascendente de aire inyectado por las toberas que reduce al mineral de hierro a óxido ferroso en primer lugar y a hierro

posteriormente. En el caso de la reacción el H_2 actuará como agente reductor oxidándose y haciendo que el óxido de hierro se reduzca a hierro (Fe, con número de oxidación 0).

En esta reacción el gas se pone en contacto con un sólido, reacciona con él y se transforma en un producto. Para estudiar esta reacción se supone que la partícula sólida no cambia de tamaño durante la reacción (ver figura 2).

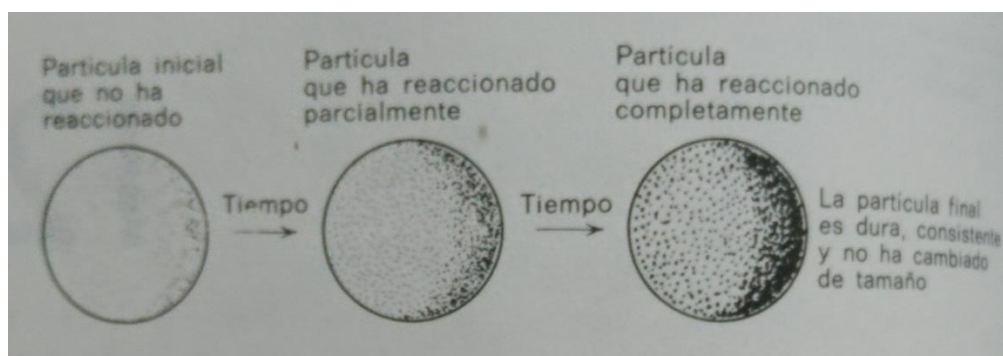


Figura 2. Comportamiento de la partícula reactante sólida.

Para el transcurso de esta reacción, se puede aceptar como la representación más próxima al proceso real que se puede dar, es decir, como modelo, el modelo de núcleo sin reaccionar. Este modelo considera que la reacción tiene lugar primero en la superficie exterior de la partícula sólida y posteriormente, la zona de reacción se desplaza hacia el interior del sólido, dejando atrás el material completamente convertido y sólido inerte (al que anteriormente se ha denominado como “cenizas”).

En este modelo se pueden considerar cinco etapas diferenciadas:

Etapas 1. Difusión del reactante gaseoso A hasta la superficie del sólido a través de la película gaseosa que le rodea.

Etapas 2. Penetración y difusión de A, a través de la capa de ceniza hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado o superficie de reacción.

Etapas 3. Reacción del reactante gaseoso A con el sólido en la superficie de reacción.

Etapas 4. Difusión de los productos gaseosos formados a través de la capa de cenizas hacia la superficie exterior del sólido.

Etapas 5. Difusión de los productos gaseosos de reacción a través de la capa gaseosa hacia el seno del fluido.

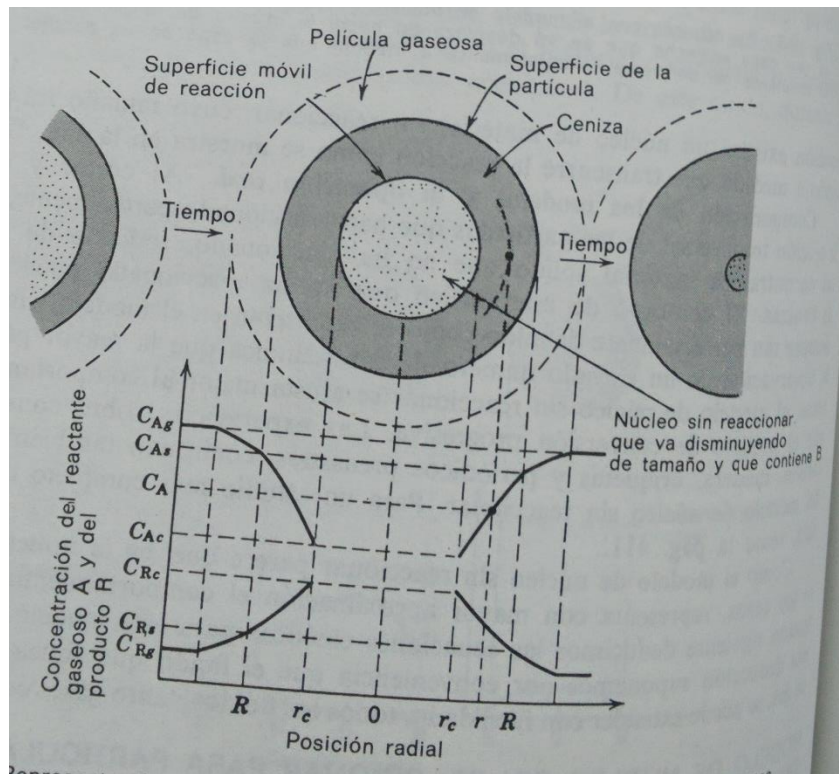


Figura 3. Representación de las concentraciones de los reactantes y de los productos para una reacción $A(g) + B(s) \rightarrow rR(g) + sS(s)$ en el modelo de núcleo sin reaccionar.

Durante el transcurso de estas etapas, el gas que va hacia la partícula sólida para reaccionar con ella se va encontrando con una serie de resistencias. Estas resistencias de las distintas etapas suelen ser muy diferentes. Por esta razón, se ha de tener en cuenta que la etapa que presente mayor resistencia constituye la etapa controlante de la velocidad.

4. Procedimiento matemático.

4.1 Proyecto común.

Primero, se estudia las distintas etapas que pueden actuar como controlantes (difusión externa, difusión interna y reacción química) y posteriormente, se unifican para obtener una resistencia total de las tres.

4.1.1 **Difusión a través de película como etapa controlante.**

Para empezar, se ha de tener en cuenta que es conveniente deducir las ecuaciones cinéticas basándonos en la superficie disponible, es decir, la superficie exterior constante de la partícula, S_{ex} .

$$\frac{1}{s_{ext}} \frac{dN_A}{dt} = -r_A$$

Siendo la velocidad de difusión externa:

$$-r_A = b k_g (C_{Ag} - C_{As})$$

Teniendo en cuenta que en la superficie no hay reactante y que por estequiometria $dN_B = b dN_A$, se tiene:

$$-\frac{1}{s_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{s_{ext}} \frac{dN_A}{dt} = b k_g C_{Ag}$$

Ahora que se tiene la expresión en función de los moles de la partícula sólida B, se puede desarrollar el diferencial teniendo en cuenta que se trata de esferas de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} N_B &= \rho_B V \\ -dN_B &= -b dN_A = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi \rho_B r_c^2 dr_c \end{aligned}$$

Sustituyendo, se obtiene la velocidad de reacción en función de la disminución del radio del núcleo sin reaccionar, o sea:

$$\frac{1}{s_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{\rho_B r_c^2}{R^2} \frac{dr_c}{dt} = b k_g C_{Ag}$$

Despejando de aquí se obtiene finalmente:

$$\frac{dr_c}{dt} = -\frac{b k_g C_{Ag}}{\rho_B r_c^2} \cdot R^2$$

4.1.2 Difusión a través de la capa de cenizas como etapa controlante.

A continuación, se deduce otra expresión que relacione tiempo y radio para la resistencia interna. En todo momento puede suponerse que el núcleo sin reaccionar permanece estacionario (condiciones estacionarias para la difusión de A en cualquier instante y para cualquier radio del núcleo sin reaccionar). De acuerdo con esta hipótesis, se tiene que la velocidad de difusión hacia la superficie de reacción es realizando un balance entre r y $r + dr$:

$$\text{Entrada} + \text{Generación} = \text{Salida} + \text{Acumulación}$$

$$\left[N_A \cdot (4\pi r^2) \right]_r + 0 = \left[N_A \cdot (4\pi r^2) \right]_{r+dr} + 0$$

Operando la ecuación anterior, se llega a la expresión:

$$\frac{d(N_A r^2)}{dr} = 0$$

Teniendo en cuenta la ley de Fick, se puede calcular el flujo molar de A como:

$$N_A = -D_e \frac{dC_A}{dr}$$

Ahora, combinando estas dos últimas ecuaciones (introduciendo la ley de Fick) se llega a:

$$\frac{d}{dr} \left(D_e \frac{dC_A}{dr} r^2 \right) = 0$$

A continuación, se ha de integrar dos veces, con lo que se obtienen dos constantes de integración H_1 y H_2 cuyos valores se han de calcular:

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dr} r^2 + H_1 &= 0 \\ C_A &= -\frac{H_1}{r} + H_2 \end{aligned}$$

Para el cálculo de las constantes de integración se sabe lo siguiente:

$$\begin{cases} C_A = C_{A,s} \rightarrow r = R \\ C_A = C_{A,c} \rightarrow r = r_c \end{cases}$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} C_{A,s} &= -\frac{H_1}{R} + H_2 \\ C_{A,c} &= -\frac{H_1}{r_c} + H_2 \end{aligned}$$

Igualando las dos ecuaciones obtenidas al sustituir las condiciones se obtiene.

$$C_{A,s} + \frac{H_1}{R} = C_{A,c} + \frac{H_1}{R}$$

De esta forma la constante H_2 se anula y tenemos una ecuación con una incógnita. Despejando H_1 :

$$H_1 = \frac{C_{A,s} - C_{A,c}}{\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}}$$

Tras obtener esta constante, sustituimos en la ecuación obtenida tras integrar la primera vez ($\frac{dC_A}{dr} \cdot r^2 + H_1 = 0$). Con esto se obtiene:

$$\frac{dC_A}{dr} = \frac{C_{A,s} - C_{A,c}}{\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right) r^2}$$

Introduciendo la ecuación en la ley de Fick ($N_A = -D_e \cdot \frac{dC_A}{dr}$)

$$N_A = \frac{-D_e (C_{A,s} - C_{A,c})}{\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right) r^2}$$

Se usa todo el dato utilizando al gas A en las ecuaciones, sin embargo, se necesita a la partícula sólida B para obtener una expresión de como varía su radio con el tiempo. Para ello, se plantea un balance a B ($\frac{dN_B}{dt} = r_B \cdot S_{ex}$):

$$r_B \cdot 4\pi r_c^2 = \frac{d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3 \rho_B\right)}{dt}$$

Derivando y simplificando se obtiene la expresión siguiente:

$$\frac{r_B}{\rho_B} = \frac{dr_c}{dt}$$

A continuación, sabiendo que la velocidad de B es igual al flujo molar de A a través de la interfase sólido-gas (con la estequiometria ajustada):

$$-r_B = b [-N_A]_{r=r_c} = \frac{b D_e C_A}{\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right) r_c^2}$$

Finalmente, introduciendo la velocidad de reacción en la ecuación que nos relaciona la variación del radio del sólido con el tiempo se obtiene la expresión buscada:

$$-\frac{dr_c}{dt} = \frac{C_A \cdot b \cdot D_e}{\frac{(R - r_c) r_c}{R}}$$

4.1.3 Reacción química como etapa controlante.

Cuando la reacción química es la etapa controlante se parte a de la expresión:

$$\frac{1}{S_{NRS}} \frac{dN_A}{dt} = -r_A = k C_A s$$

Como en los casos anteriores, se relacionan los moles del gas con los de la partícula sólida y se introduce en el diferencial:

$$dN_B = b dN_A = \rho_B dV = \rho_B \cdot \left(\frac{4}{3} \pi r_c^3\right) = \rho_B \cdot 4\pi r_c^2 dr_c$$

$$-\rho_B 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = k \cdot C_A \cdot 4\pi r_c^2$$

Despejando se obtiene la expresión buscada que relaciona el radio de la partícula con el tiempo:

$$-\frac{dr_c}{dt} = \frac{k \cdot C_A \cdot b}{\rho_B}$$

4.1.4 Ecuación general para el modelo del núcleo sin reaccionar con partículas esféricas.

A continuación se combinan las diferentes resistencias. En las ecuaciones anteriores se suponía que solamente hay una resistencia que controla el proceso de reacción global de la partícula. Sin embargo, la relevancia de la película gaseosa, de la capa de cenizas, y de la reacción, varían a medida que se ven variadas las condiciones de reacción. Por esta razón, puede tenerse en cuenta la acción simultánea de estas resistencias debido a que actúan en serie.

Igualando las tres expresiones obtenidas de la variación del radio con respecto del tiempo se tiene:

$$-\frac{dr_c}{dt} = \frac{C_{As} \cdot b \cdot D_e}{\frac{(R-r_c)r_c}{R}} = \frac{b \cdot k_g \cdot C_{A,g}}{\rho_B r_c^2} R^2 = \frac{k \cdot C_{A,c} \cdot b}{\rho_B}$$

Sabiendo que $\frac{a}{b} = \frac{c}{d} = \frac{a+c}{b+d}$ se obtiene la ecuación general del modelo del núcleo sin reaccionar con partículas esféricas.

$$-\frac{dr_c}{dt} = \frac{b \frac{C_A}{\rho_B}}{\frac{r_c^2}{R^2 k_g} + \frac{(R-r_c)r_c}{R D_e} + \frac{1}{k''}}$$

Esta ecuación se utilizará en la parte común del proyecto. Para la parte individual también se utilizará, pero teniendo en cuenta cómo afecta la temperatura y la variación del radio dentro de las distintas resistencias.

4.2 Proyecto Individual.

El objetivo del proyecto individual es realizar un estudio de la variación del radio y de la temperatura sobre cada una de las tres resistencias y sobre el tiempo que se tarda en alcanzar la conversión completa (tiempo de conversión completa).

La ecuación que se ha deducido en el apartado del proyecto común también se utilizará para realizar el estudio propuesto. Sin embargo se han de tener en cuenta que en el proyecto individual se dieron como valores constantes algunas variables que son función de la temperatura. Se procede a continuación a identificar dentro de las resistencias de cada una de las fases que controlan el proceso, y cómo se ven afectadas por la temperatura.

4.2.1 Resistencia en la reacción química.

Según la deducción realizada en el proyecto común, la resistencia debida a la ecuación química viene dada por:

$$\text{Resistencia reac. química} = \frac{1}{k''}$$

Esta constante de reacción química k'' puede calcularse por medio de la ecuación que da el enunciado:

$$k = 1930 \cdot e^{-\frac{100000}{RT}} \quad (m/s)$$

En el proyecto común se ha utilizado para una temperatura de 700°C. En el proyecto individual se comprobará que ocurre a diferentes temperaturas (esto se verá en los resultados).

4.2.2 Resistencia a la difusión a través de la capa de cenizas.

Como se vio en el apartado anterior, la resistencia debida a la difusión a través de la capa de cenizas es:

$$\text{Resistencia interna} = \frac{(R - r_c) \cdot r_c}{R \cdot D_e}$$

Aquí se ha de tener en cuenta que la difusividad efectiva no es un valor constante, depende de la temperatura a la cual tiene lugar el proceso. En el enunciado del proyecto común se da un valor de difusividad para una temperatura de 700°C. Se puede aprovechar este dato para calcular la difusividad a otra temperatura. Para relacionar las difusividades con las temperaturas se puede hacer uso de la expresión:

$$D_e(T_2) = D_e(T_1) \cdot \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1,5}$$

4.2.3 Resistencia a la difusión a través de la película gaseosa.

Tras realizar la deducción en el apartado 4.1.1 y combinar las resistencias se llegó a la expresión siguiente:

$$Resistencia\ externa = \frac{r_c^2}{R^2 \cdot k_g}$$

La constante de transporte de materia de la fase gas es función de la temperatura y por lo tanto se ha de tener en cuenta. Para relacionar esta constante con la temperatura, primero, se sabe que es función del módulo de Sherwood S_h , del diámetro de partícula D_p y de la difusividad efectiva D_e (que es a su vez función de la temperatura, como se ha visto en el apartado anterior).

$$k_g = \frac{S_h \cdot D_e}{D_p}$$

El módulo de Sherwood puede relacionar con el módulo de Schmidt S_h , con el parámetro j_D y con el número de Reynolds Re según:

$$S_h = Sc^{1/3} \cdot j_D \cdot Re$$

Este parámetro j_D se calcula a su vez en función de la turbulencia, del número de Reynolds:

$$j_D = \frac{0,725}{Re^{0,41} - 0,15}$$

Donde el número de Reynolds se define:

$$Re = \frac{v_{gas} \cdot \rho_{gas} \cdot D_p}{\mu}$$

Llegado a la definición del número de Reynolds se observa la dependencia que se tiene de la temperatura y del diámetro de partícula. Es evidente que la densidad de un gas es muy variante con la temperatura. Para calcular la densidad del gas en función de la temperatura se acude a la ecuación de los gases ideales:

$$PV = nRT$$

Durante el transcurso de la reacción se supone que la presión no varía P_T . Además, se sabe cuál es la fracción de la corriente de hidrógeno y_{H_2} . Por lo tanto, se puede calcular la presión parcial de hidrógeno y relacionarla con densidad mediante la ecuación de gases ideales:

$$P_{H_2} = y_{H_2} \cdot P_T$$

$$\rho_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{V} \cdot P_M(H_2) = \frac{P_{H_2}}{RT} \cdot P_M(H_2)$$

Se llega a esta expresión de la densidad, donde la temperatura es una variable en el proceso.

$$\rho_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{RT} \cdot P_M(H_2)$$

5. Resultados.

Seguidamente, se comentan los resultados obtenidos en la parte común y en la parte individual del proyecto.

5.1 Proyecto común.

Anteriormente se ha demostrado la ecuación general para el modelo del núcleo sin reaccionar.

$$-\frac{dr_c}{dt} = \frac{b \frac{Ca}{\rho_B}}{\frac{r_c^2}{R^2 k_g} + \frac{(R - r_c)}{R \cdot D_e} \cdot r_c + \frac{1}{k''}}$$

Resolviendo el problema del proyecto común, sin tener en cuenta cómo afecta la temperatura a las distintas resistencias:

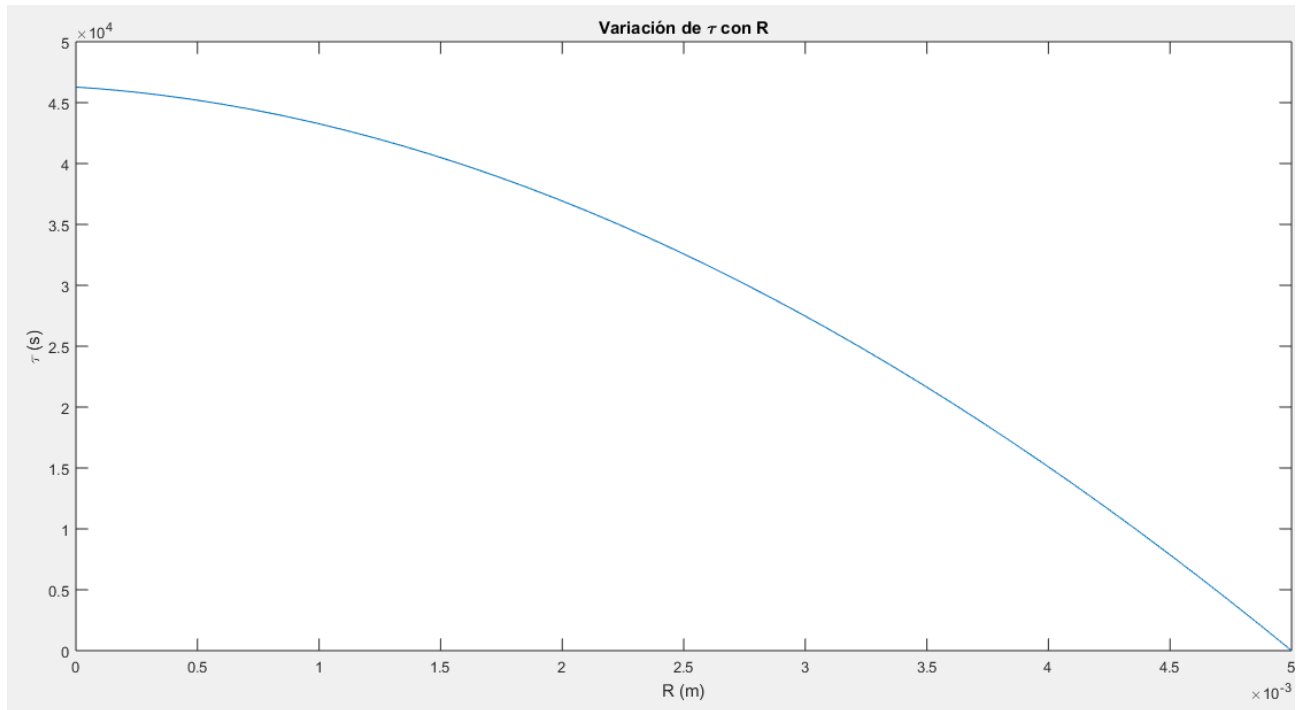


Figura 4. Variación del tiempo de conversión completa con el radio de partícula.

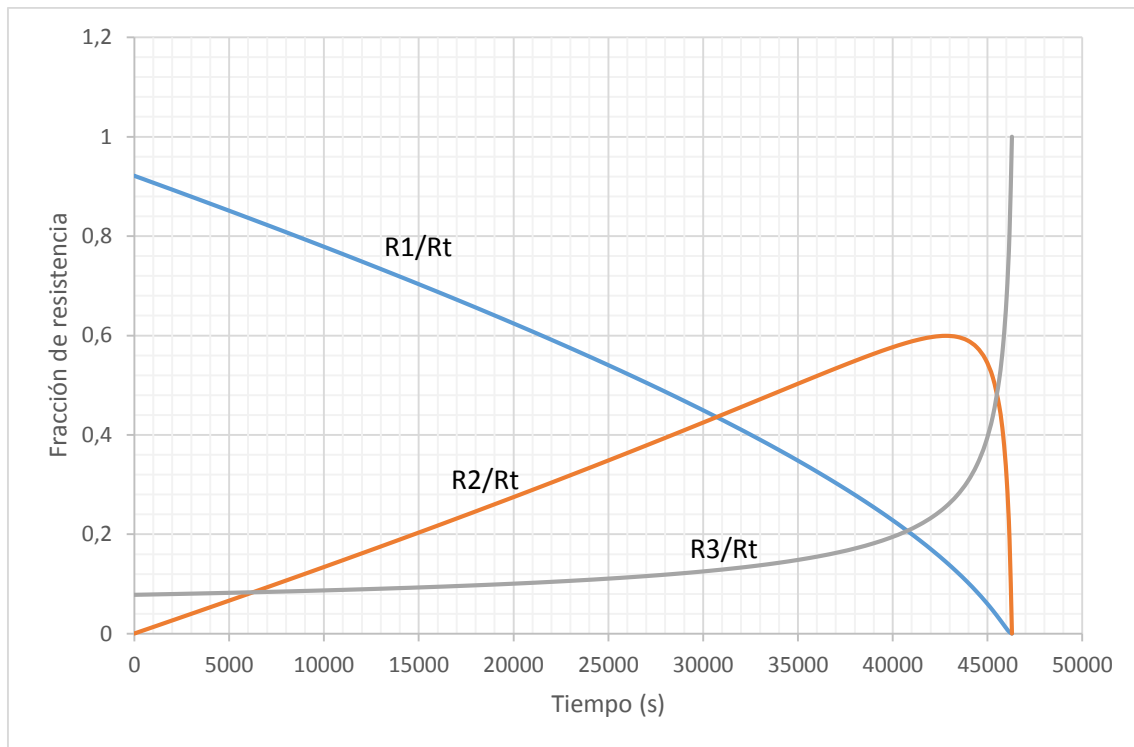
Se observa que a tiempo de conversión igual a 0, la partícula tiene su radio final de 5 mm. Conforme va aumentando el tiempo de conversión se va produciendo una disminución en el radio de partícula, hasta llegar al tiempo de conversión completa donde el radio es igual a 0.

Tabla 1. Variación del radio con el tiempo de conversión.

	$r \text{ (m)}$	$\tau \text{ (s)}$	$\tau \text{ (h)}$
Inicialmente	5,00	0,00	0,00
Mitad	3,40	23457	6,50
Conversión completa	0,00	46280	12,90

El radio desciende en una mayor proporción en al final del proceso. Llegados a la mitad del tiempo de conversión completa solo ha reaccionado 1,65 mm (menos de la mitad). En la gráfica 1 se observa como la pendiente en el tramo final del proceso se vuelve más horizontal.

A continuación se analizan las diferentes resistencias. Se le llamara a la resistencia debido a la difusión externa, a la resistencia debido a la difusión interna y a la resistencia debido a la reacción química como R_1 , R_2 y R_3 , respectivamente. En la gráfica se representa la contribución de cada resistencia, es decir, cada gráfica hace referencia a la fracción que supone cada resistencia, partido la resistencia total, la suma de las tres resistencias ($R_t = R_1 + R_2 + R_3$). La etapa limitante viene dada por el valor más alto de resistencia en cada instante de tiempo.



Gráfica 2. Representación de la fracciones de las diferentes resistencias con el tiempo.

Al principio, el radio del núcleo sin reaccionar está muy próximo al radio de la partícula, pues no ha habido prácticamente tiempo para que tenga lugar la reacción y no se ha formado cenizas. Los reactivos tienen una gran superficie para reaccionar. En este tramo se observa que la resistencia externa R_1 es la que controla el proceso (pues presenta los valores más altos de resistencia). Esta controla el proceso hasta valores de tiempo de 3000 s. Llegados a este punto la capa de cenizas es un problema (se tiene una capa de cenizas de 2,27 mm, prácticamente la mitad del radio) y aparecen problemas de difusión interna. Cuando ocurre esto la difusión interna es la que controla el proceso. Esto es así hasta llegar al tramo final, cuando se tiene una superficie muy pequeña de reacción y es la reacción química la que controla el proceso. Esto es debido a que al tener tan poca superficie donde reaccionar, la reacción se hace muy lenta.

5.2 Proyecto individual.

En esta parte del proyecto se ha de estudiar qué efecto tiene la variación de la temperatura sobre tiempo de conversión completa, así como, la variación que tiene el diámetro de la partícula sólida. Por lo tanto, primero se observa cómo afecta la temperatura como única variable del problema. Posteriormente, se estudia cómo afecta el diámetro de partícula al tiempo de conversión completa. Y finalmente se discutirán estas dos variables, temperatura y diámetro de partícula, conjuntamente.

5.2.1 Efecto de la temperatura sobre la variación

Se ha de comentar que los resultados de la parte común han tenido lugar a una temperatura de 700 °C, sin embargo, los resultados que se obtiene a esta misma temperatura son distintos, ya que, no se tenía en cuenta el efecto de la temperatura en la difusión a través de la capa de cenizas y a través de la película gaseosa. Lo que se observa al aumentar la temperatura es que el tiempo de conversión son menores (ver tabla 2).

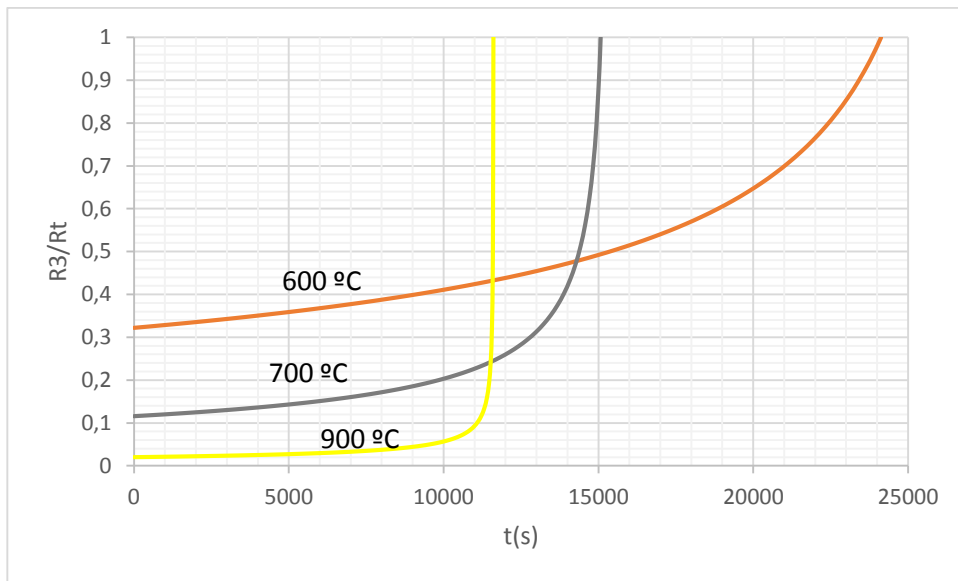
Tabla 2. Tiempos de conversión completa que se obtienen a diferentes temperaturas.

T (°C)	$\tau(s)$	$\tau(h)$
500	75339,42	20,93
600	24132,03	6,70
700	15067,85	4,19
800	12610,06	3,50
900	11612,20	3,23
1000	11031,38	3,06

A continuación, se estudian las diferentes resistencias por separado para dar una explicación de cómo se ven afectadas por la temperatura. Posteriormente se comparan las tres a la vez.

a) Reacción química

Se realiza la representación de la figura 3 atendiendo únicamente a la resistencia debido a la reacción química.

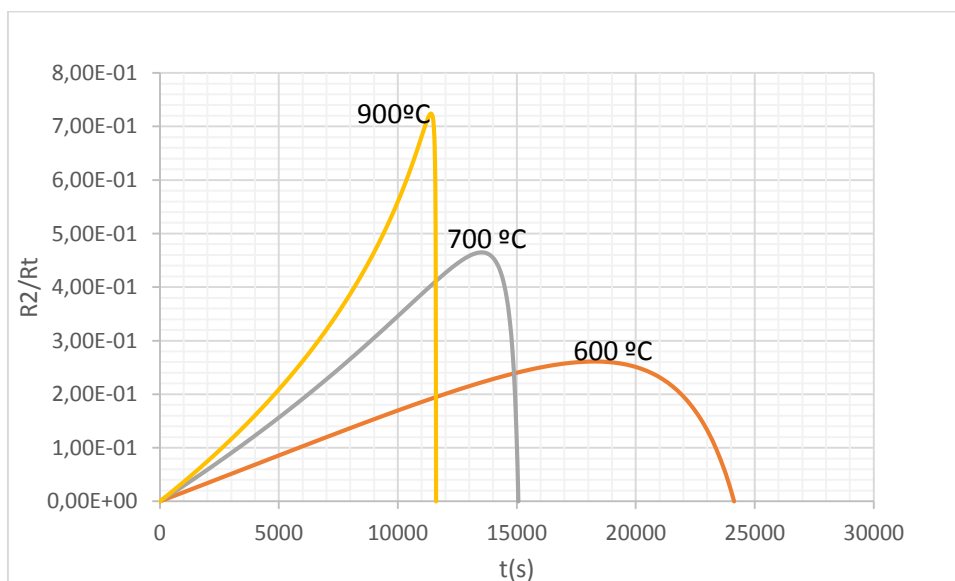


Gráfica 3. Representación de la fracción de la resistencia química con el tiempo a diferentes temperaturas.

Se observa que al aumentar la temperatura, la resistencia química se hace más pequeña. Esto es lógico puesto que cuando se aumenta la temperatura, se aumenta la velocidad de reacción, y esto es sinónimo de una menor resistencia. Además, el tiempo de conversión es más pequeño cuanto mayor es la temperatura a la cual tiene el proceso por la misma razón que anteriormente.

b) Difusión a través de la capa de cenizas.

Realizando el mismo tipo de representación que en el apartado a), para la contribución en la resistencia de la difusión interna se obtiene:



Grafica 4. Representación de la fracción de la resistencia sobre la capa de cenizas con el tiempo a diferentes temperaturas.

En la gráfica se observan dos cosas: la primera, cuando se aumenta la temperatura el tiempo de conversión completa disminuye (lo cual es normal, pues se favorece la difusión a través de la capa de cenizas, es decir, la difusividad efectiva mejora, con lo que la resistencia debida a la capa de cenizas se ve disminuida) al igual que pasaba anteriormente, con la resistencia a la reacción química. La segunda, en todas las representaciones se observa un máximo, el cual aparece antes cuanto mayor es la temperatura. Como se verá posteriormente (cuando se comparen las tres resistencias simultáneamente), este máximo se da cuando la resistencia sobre la capa de cenizas es la que controla la velocidad de reacción (siempre que se tenga una temperatura suficientemente alta). La gráfica presentada (gráfica 4) es engañosa, pues puede parecer que el efecto que tiene la temperatura sobre la difusión interna es perjudicial (aumenta la fracción de resistencia a la difusión interna con la temperatura) sin embargo, la resistencia debida a la capa de cenizas no aumenta con la temperatura, sino al contrario, se ve disminuida. Lo que pasa es que el cociente se hace más grande al disminuir la resistencia a la reacción química con la temperatura. Ver tabla 3.

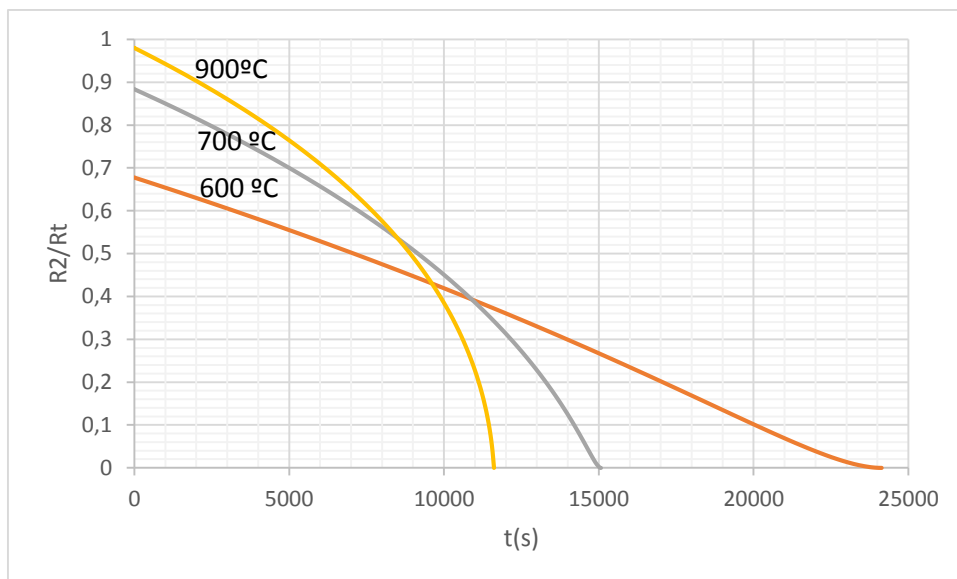
Tabla 3. Valores de las diferentes resistencias (R_1 : resistencia debido a difusión externa; R_2 : resistencia debido a difusión interna; R_3 : resistencia debido a la reacción química) de la fracción debida a la resistencia a la difusión interna R_2/R_{total} y su tiempo de conversión a diferentes temperaturas.

T (°C)	R_1	R_2	R_3	R_{total}	R_2/R_{total}	τ (h)
600	273,41	245,06	502,21	1020,68	0,24	4,16
700	243,10	208,22	121,80	573,12	0,36	2,90
900	181,59	157,39	14,79	353,76	0,44	2,43

En esta tabla se puede observar como la resistencia debido a la difusión interna R_2 , disminuye con la temperatura. Esto es normal, ya que, como se ha dicho anteriormente, aumentar la temperatura favorecerá la difusión a través de la capa de cenizas y por lo tanto, se opondrá menos al paso del gas a través de ésta. En cualquier caso, la temperatura tiene una relevancia muy importante sobre todo en la resistencia a la reacción química R_3 . Las otras dos resistencias se ven afectadas, pero no en tanto grado.

c) **Difusión externa.**

Se estudia de la misma forma la difusión a través de la película gaseosa.



Grafica 5. Representación de la fracción de la resistencia sobre la película gaseosa con el tiempo a diferentes temperaturas.

Vuelve a ocurrir lo mismo, la resistencia debida a la película gaseosa se ve disminuida con la temperatura, sin embargo, su cociente se ve aumentado al disminuir el denominador ($\frac{R_2}{R_{total}} = \frac{R_2}{R_1+R_2+R_3}$). Ver tabla 4. Además, se observa una disminución del tiempo de conversión completa con el aumento de la temperatura.

Tabla 4. Valores de las diferentes resistencias (R_1 : resistencia debido a difusión externa; R_2 : resistencia debido a difusión interna; R_3 : resistencia debido a la reacción química) de la fracción debida a la resistencia a la difusión externa R_3/R_{total} a tiempo inicial variando diferentes temperaturas.

$T (^{\circ}\text{C})$	R_1	R_2	R_3	R_{total}	R_3/R_{total}	$\tau (h)$
600	1056,82	0,00	502,21	1559,04	0,68	0,00
700	928,71	0,00	121,80	1050,51	0,88	0,00
900	734,49	0,00	14,79	749,27	0,98	0,00

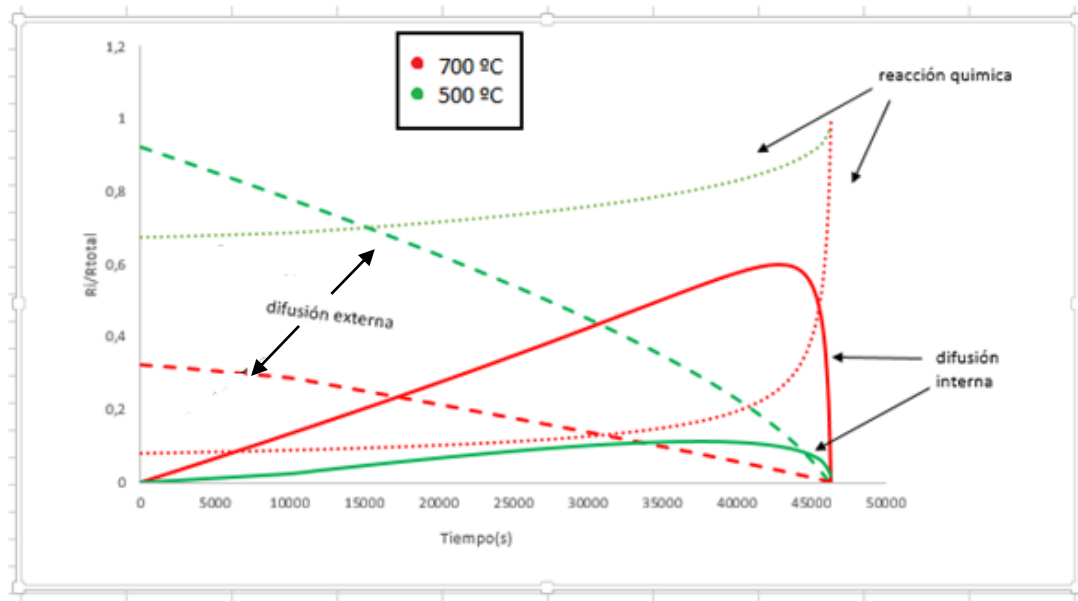
Se ha de decir que el valor de la resistencia debido a la película gaseosa (difusión externa) a 900°C es menor que a 700°C y que a 600°C, sin embargo su contribución en la resistencia total es mayor que en los otros dos casos.

d) Efecto de la contribución de las tres resistencias variando la temperatura.

Como se ha hecho anteriormente, atendiendo a la ecuación que engloba las tres resistencias:

$$-\frac{dr_c}{dt} = \frac{b \frac{C_A}{\rho_B}}{\frac{r_c^2}{R^2 k_g} + \frac{(R - r_c) \cdot r_c}{R \cdot D_e} + \frac{1}{k''}}$$

Se puede realizar una representación global de las tres resistencias a diferente temperatura. Ver figura 6.



Gráfica 6. Variación de las resistencias con el tiempo de conversión (suponiendo que se tiene un mismo tiempo de conversión completa) para distintas temperaturas y para partículas esféricas de 10mm de diámetro. La línea roja es para un proceso a una temperatura de 700 °C y la línea verde es para un proceso que tiene lugar a 500 °C. Las líneas continuas representan resistencia debido a difusión interna, las líneas discontinuas resistencia debido a difusión externa y las líneas de puntitos representan resistencia debido a la reacción química.

Se puede comprobar que la temperatura afecta, sobre todo, a la reacción química (la variación es exponencial) frente a la transferencia de masa (resistencia debido a la capa de cenizas y resistencia debido a la película gaseosa) que es lineal. En la figura 6 se observa que para una temperatura de 500°C la difusión externa gobierna durante un tramo corto, y posteriormente gobierna la reacción química hasta alcanzar la conversión completa. La difusión interna no suponía resistencia a esta temperatura (lo cual va a ocurrir si las temperaturas no son lo suficientemente altas). Cuando se aumenta la temperatura a 700 °C se ve una disminución considerable en la resistencia a la reacción química. A esta temperatura la difusión externa empieza gobernando la reacción hasta llegar un momento en el que la partícula ha reaccionado bastante dejando tras de sí una capa de ceniza considerable, la cual va a hacer que la difusión interna gobierne la reacción. En una última etapa

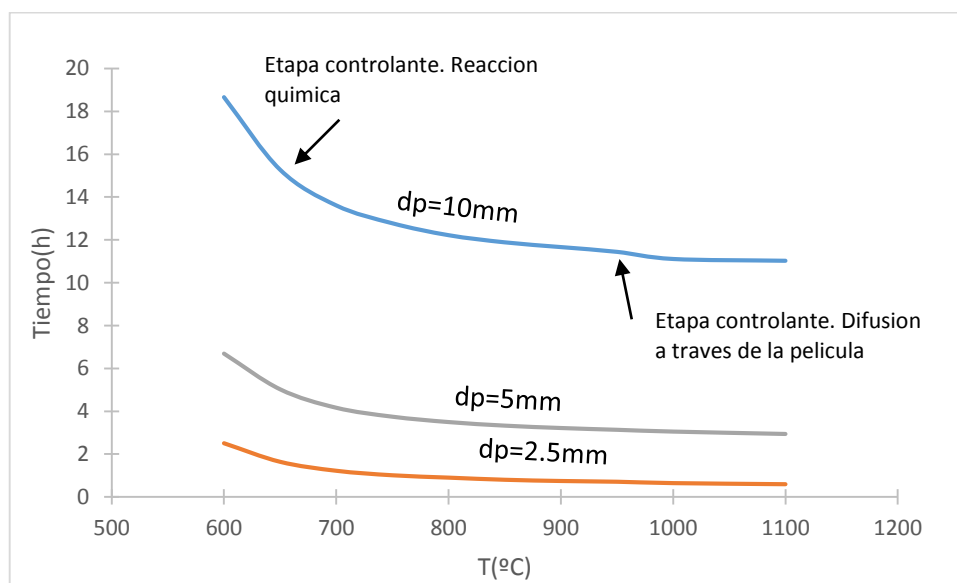
la resistencia debido a la reacción química es la que gobierna debido a que superficie de reacción (ha disminuido considerablemente) y la velocidad a la que reacciona el gas con la partícula sólida es muy baja.

Además, se ha de comentar que la temperatura va a producir una disminución en el tiempo de conversión completa. Sin embargo, llegará un momento en el que las temperaturas a pesar de seguir aumentando, no afectarán sobre el valor final que se obtiene de tiempo de conversión completa. Esto es debido a que a cierta temperatura las etapas físicas gobiernan el proceso (aunque la etapa química depende mucho más de la temperatura). Por mucho que se aumente la temperatura, el tiempo de conversión completa no se verá afectado apenas. Esto es lo que se va a comprobar en el siguiente apartado.

5.2.2 Efecto de la variación del diámetro de partícula el tiempo de conversión.

Se comprueba el peso que tiene la resistencia a la reacción química frente a las demás cuando se ve variado el diámetro de partícula. El tamaño de las partículas afecta en mayor o menor medida al transporte de materia, la difusión externa y a la interna para distintas temperaturas.

La reacción para la obtención de hierro por el proceso de reducción con magnetita se produce a temperaturas superiores a 560°C , llegando a alcanzar unos 900°C . En la siguiente figura, se muestra cómo varía el tiempo de conversión completa con la temperatura para varios tamaños de partículas esféricas.



Gráfica 7. Tiempo de conversión completa frente a la temperatura para distintos tamaños de partículas esféricas de 2,5 mm, 5 mm y 10 mm de diámetro.

De acuerdo a la figura anterior, al disminuir tamaño de partícula se reduce el tiempo de conversión completa que se necesita para reducir a la magnetita a hierro. Además, se ha de comentar que se tiene una mayor variación (una mayor pendiente) a temperaturas bajas. Conforme se aumenta la temperatura, se aprecia cómo la curva se vuelve más lineal (pendiente tendiendo a 0), la variación es prácticamente constante (mínimamente lineal). Esto es señal de que la temperatura cuando

alcanza ciertos valores, no es la variable más relevante en el transcurso de la reacción. Si se observa la figura 7, se aprecia como el transporte de materia juega un papel más importante a la hora de conseguir tiempo de conversiones menores. Si se tuvieran partículas de 10 mm, a pesar de aumentar la temperatura a valores altísimos, el tiempo de conversión prácticamente no se vería afectado. Sin embargo, reducir ese tamaño de partícula de 10 mm a uno de 2,5 mm produciría una disminución de notable importancia en el tiempo de conversión completa, incluso a temperaturas muchísimo menores. La explicación del fenómeno que se da sería la siguiente: al reducir el tamaño de partícula, se está mejorando el transporte de materia y con ello se está haciendo que el transporte sea el que gobierne el proceso. La reacción química está relacionada únicamente con la temperatura y a pesar de seguir aumentándose, no gobierna llegados a ciertas temperaturas y a ciertos diámetros de partícula.

Es por ello que al reducir el diámetro, por ejemplo, mediante un molino de bolas a la entrada del horno, el tiempo de conversión se reduce en casi un 55%. Es decir, se favorece la transferencia de materia. La resistencia al transporte es mayor que la química, y el tiempo de conversión es menor.

5.2.3 Efecto de la variación de la temperatura y del diámetro conjuntamente.

Veamos pues, a modo de resumen, cómo afectan las distintas variables sobre el tiempo de reacción. Se tomará que tanto, D_e y k_g varían con la temperatura, como se ha explicado en el tratamiento matemático.

Del mismo modo, se podría haber analizado el efecto de la turbulencia aumentando la velocidad superficial del gas de entrada (aumentando el Re). Con lo que tendría el mismo efecto que el disminuir el tamaño de partícula. Es decir, se está mejorando el transporte de materia. En la tabla 5 se observan algunos de como disminuye el tiempo de conversión con el tamaño de partícula y con la velocidad del gas de entrada para distintos valores de temperatura.

Tabla 5. Datos sobre el tiempo de conversión completa para distintos diámetros de partícula para tres valores de la velocidad de entrada del gas que reacciona con el sólido

		$u(m/s)$	0,01	0,1	1
		$T(^{\circ}C)$	$\tau\ (h)$	$\tau\ (h)$	$\tau\ (h)$
$d_p\ (mm)$		600	2,50	2,26	2,03
2,5		800	0,90	0,74	0,50
		1000	0,65	0,60	0,38
$d_p\ (mm)$		600	6,69	5,36	4,67
5		800	3,50	2,29	1,58
		1000	3,06	1,99	1,27
$d_p\ (mm)$		600	18,67	13,67	11,69
10		800	12,22	7,36	5,31
		1000	11,11	6,61	4,53

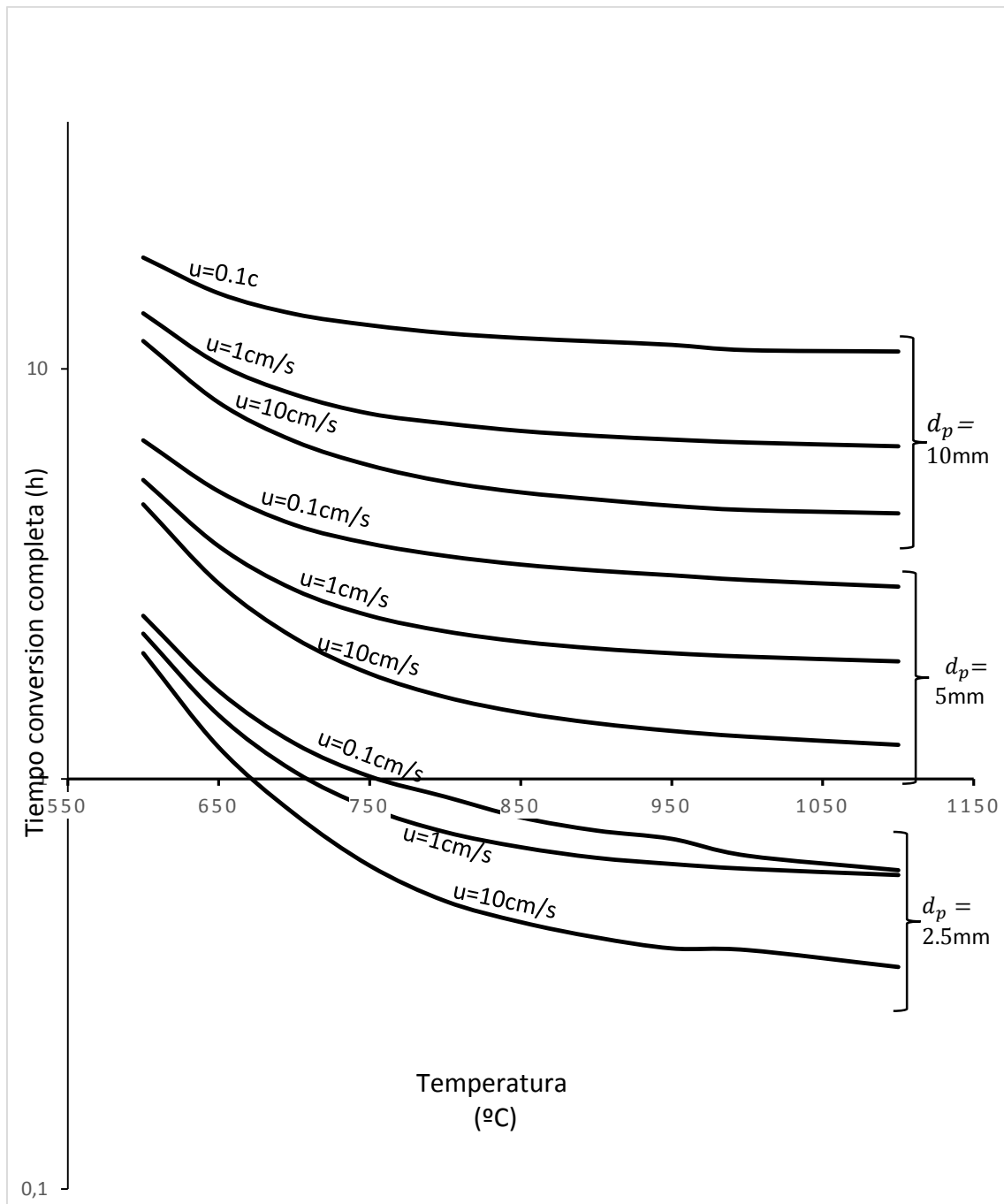


Figura 7. Tiempo de conversión y temperatura para distintos tamaños de partículas esféricas de magnetita y distintas velocidades superficiales de hidrogeno para llevar a cabo la reducción.

En la figura 7, se ha comparado el tiempo de conversión que se obtiene para distintos diámetros de partícula y para distintas velocidades superficiales. Se observan conjuntamente que para un mismo diámetro de partícula, aumentar la turbulencia (aumentar la velocidad del gas de entrada) va a producir una disminución en el tiempo de conversión completa. Además, se observan efectos de la variación de la temperatura y del diámetro de partícula que se han comentado en los

apartados anteriores. Disminuir el diámetro de partícula favorece el transporte de materia, que va a gobernar el proceso, con lo que se disminuye el tiempo de conversión. Se observa además que aumentar la temperatura no produce efecto prácticamente (no se ve variado el tiempo de conversión), la curva se hace horizontal. La mejor opción para mejorar los tiempos de conversión es mejorar el transporte de materia. Y para ello se puede reducir el tamaño de partícula a uno inferior y, además, aumentar la velocidad con la que el gas de entrada que ha de reaccionar con el sólido.

6. Conclusiones.

Se puede extraer las siguientes conclusiones generales del proyecto realizado:

- La temperatura y el diámetro de partícula son variables a tener en cuenta cuando se trabaja en reacciones sólido-fluido.
- La temperatura depende mucho más de la etapa química que de las etapas físicas. Cuando se tiene temperaturas bajas la reacción domina gran parte del transcurso de la reacción.
- A ciertas temperatura, el transporte cobra importancia y gobierna gran parte de la reacción, antes de que el tamaño de partícula se reduzca considerablemente.
- El transporte de materia cuando se reduce el tamaño de partícula es la etapa controlante y la temperatura apenas tiene influencia.
- Si se quiere mejorar el tiempo de conversión, la forma más beneficiosa no es seguir aumentando la temperatura, sino mejorar el transporte de materia tanto reduciendo el tamaño de partícula como aumentando la velocidad con la que el gas entra.