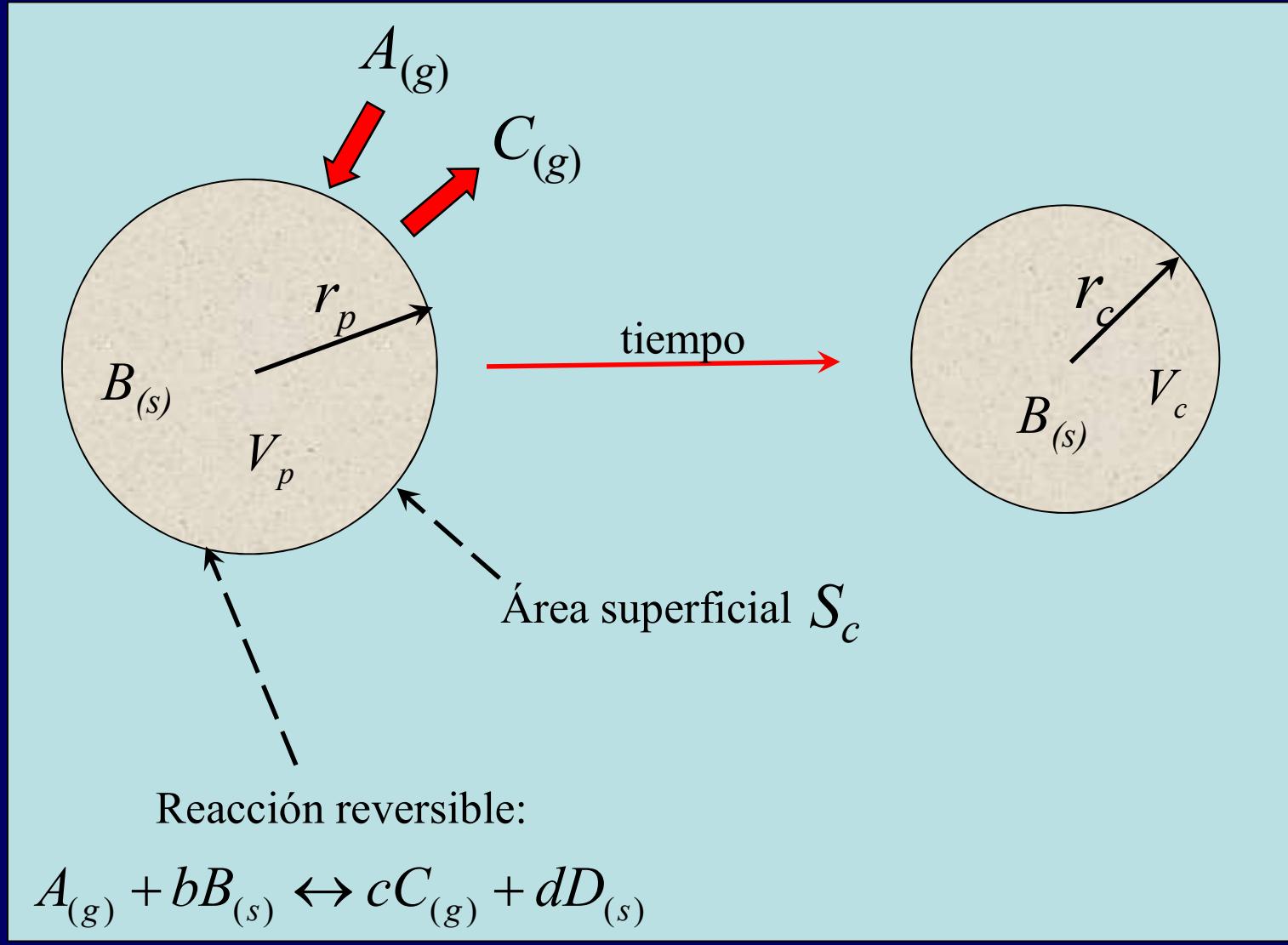
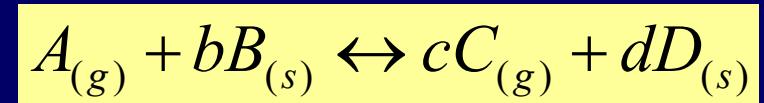


# Progreso de Reacción de la Interfase S/G



Por estequiometría:



De donde:

$$R_B = bR_A \quad (1)$$

Definiendo:

$\tilde{n}_B$  = Moles de B en el sólido al tiempo  $t$

Entonces:

$$R_B = -\frac{1}{S_c} \frac{d\tilde{n}_B}{dt}$$

Pero:

$$\tilde{n}_B = \hat{\rho}_B V_c = \hat{\rho}_B \frac{4}{3} \pi r_c^3$$

Donde:

$$\hat{\rho}_B = \text{Densidad molar de B, mol/m}^3$$

Por tanto:

$$R_B = -\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{d}{dt} (\hat{\rho}_B \cdot 4\pi r_c^3)$$

$$R_B = -\hat{\rho}_B \frac{dr_c}{dt} \quad (2)$$

Sustituyendo (2) en (1):

$$-\hat{\rho}_B \frac{dr_c}{dt} = bR_A \quad (3)$$

- *Relación entre el consumo del reactante gaseoso A y el cambio de tamaño del sólido B*
- *Sustitución de la expresión para  $R_A$  en el lado derecho permite predecir el grado de conversión del sólido, X*
- *Se cumple para las tres geometrías básicas: placas planas, cilindros largos, esferas.*

Definición de grado de conversión del sólido,  $X$ :

$$X = \frac{\text{Moles de B consumidos al tiempo } t}{\text{Moles de B iniciales}}$$

Si el sólido B es puro y no poroso:

$$X = \frac{\hat{\rho}_B V_p - \hat{\rho}_B V_c}{\hat{\rho}_B V_p} = 1 - \frac{V_c}{V_p}$$

Para una esfera:

$$X = 1 - \left( \frac{r_c}{r_p} \right)^3$$

Similarmente, se puede demostrar que:

$$X = 1 - \left( \frac{r_c}{r_p} \right)^2 \quad (\text{Cilindros largos})$$

$$X = 1 - \frac{r_c}{r_p} \quad (\text{Placas planas})$$

En general:

$$X = 1 - \left( \frac{r_c}{r_p} \right)^{F_p}$$

Donde:

$$F_p = \begin{cases} 1 & \text{Placas planas} \\ 2 & \text{Cilindros largos} \\ 3 & \text{Esferas} \end{cases}$$

Por tanto:

$$\frac{r_c}{r_p} = (1 - X)^{1/F_p} \quad (4)$$

*Relación instantánea entre el tamaño del sólido  
y el grado de conversión*

# Ejemplo 1: control por reacción química

Rapidez de consumo de A:

$$(-R_A) = k \left( C_{Ab} - \frac{C_{Cb}}{K_{eq}} \right)$$

Sustituyendo en (3):

$$-\hat{\rho}_B \frac{dr_c}{dt} = bk \left( C_{Ab} - \frac{C_{Cb}}{K_{eq}} \right)$$

De donde:

$$-\hat{\rho}_B \int_{r_p}^{r_c} dr_c = \int_0^t bk \left( C_{Ab} - \frac{C_{Cb}}{K_{eq}} \right) dt$$

Integrando para *régimen estacionario* y *sistema isotérmico*:

$$-\hat{\rho}_B(r_c - r_p) = bk \left( C_{Ab} - \frac{C_{Cb}}{K_{eq}} \right) t \quad (5)$$

De (4), se obtiene:

$$r_c = r_p (1 - X)^{1/F_p} \quad (6)$$

Sustituyendo (6) en (5) para  $F_p=3$  y rearreglando:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = \frac{bk}{\hat{\rho}_B r_p} \left( C_{Ab} - \frac{C_{Cb}}{K_{eq}} \right) t$$

*Relación conversión vs tiempo*

Tiempo para conversión completa del sólido ( $X=1$ ):

$$t|_{X=1} = \frac{\hat{\rho}_B r_p}{bk(C_{Ab} - \frac{C_{Cb}}{K_{eq}})}$$

# Generalización Control por Reacción Química

Relación de acoplamiento de reactantes, cualquier cinética, cualquier geometría:

$$-\hat{\rho}_B \frac{dr_c}{dt} = bk \cdot f(C_{Ab}, C_{Cb})$$

Integrando para régimen estacionario y sistema isotérmico:

$$-\hat{\rho}_B \int_{r_p}^{r_c} dr_c = \int_0^t bk \cdot f(C_{Ab}, C_{Cb}) dt$$

De donde:

$$\frac{r_c}{r_p} = 1 - \frac{bk \cdot f(C_{Ab}, C_{Cb})}{\hat{\rho}_B r_p} t$$

Por otro lado, se tiene:

$$\frac{r_c}{r_p} = (1 - X)^{1/F_p}$$

Sustituyendo:

$$1 - (1 - X)^{1/F_p} = \frac{bk \cdot f(C_{Ab}, C_{Cb})}{\hat{\rho}_B r_p} t$$

Definiendo:

$$t^* = \frac{bk \cdot f(C_{Ab}, C_{Cb})}{\hat{\rho}_B r_p} t$$

Se obtiene:

$$1 - (1 - X)^{1/F_p} = t^*$$

- *Relación conversión vs tiempo adimensional*
- *Control por reacción química*
- *Cualquier geometría*
- *Cualquier modelo cinético*

Tiempo para conversión completa del sólido ( $X=1$ ):

$$t^* \Big|_{X=1} = 1$$

En tiempo real:

$$t \Big|_{X=1} = \frac{\hat{\rho}_B r_p}{bk \cdot f(C_{Ab}, C_{Cb})}$$

- *Tiempo para conversión completa es directamente proporcional al tamaño inicial del sólido*
- *Relevante para tratamiento de datos experimentales*

## Ejemplo 2: control por transferencia de masa externa

Rapidez de consumo de A:

$$(-R_A) = b k_m \left( \frac{K_{eq}}{1 + K_{eq}} \right) \left( C_{Ab} - \frac{C_{Cb}}{K_{eq}} \right)$$

Sustituyendo en (3):

$$-\hat{\rho}_B \frac{dr_c}{dt} = b k_m \left( \frac{K_{eq}}{1 + K_{eq}} \right) \left( C_{Ab} - \frac{C_{Cb}}{K_{eq}} \right)$$

¡OJO! en general:

$$k_m = k_m(r_c) \quad (\text{Correlaciones})$$

Reacomodando e integrando para régimen estacionario y sistema isotérmico:

$$-\int_{r_p}^{r_c} \frac{dr_c}{k_m} = \left( \frac{K_{eq}}{1 + K_{eq}} \right) \frac{b(C_{Ab} - C_{Cb} / K_{eq})}{\hat{\rho}_B} \int_0^t dt$$

De donde:

$$\int_{r_c}^{r_p} \frac{dr_c}{k_m} = \left( \frac{K_{eq}}{1 + K_{eq}} \right) \frac{b(C_{Ab} - C_{Cb} / K_{eq})}{\hat{\rho}_B} t \quad (7)$$

*El lado izquierdo debe integrarse para cada caso particular de:  $k_m = k_m(r_c)$*

*Caso particular: una esfera inmersa en una gran cantidad de gas:*

$$Sh = 2 + 0.6 \text{Re}_p^{1/2} Sc^{1/3}$$

Donde:

$$Sh = \frac{k_m(2r_c)}{D_{AC}}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AC}}$$

$$\text{Re}_p = \frac{(2r_c)\rho v}{\mu}$$

*No. Sherwood*

*No. Schmidt*

*No. Reynolds*

(a) Si el  $Re$  es pequeño (flujo lento):  $Sc \sim 2$ , por lo que:

$$k_m \alpha \frac{1}{r_c}$$

De donde:

$$k_m = k_m^0 \left( \frac{r_p}{r_c} \right)$$



- Sustituir en (7) e integrar para obtener  $r_c = r_c(t)$
- Sustituir (4) en la solución anterior para obtener:  $X = X(t)$

(b) Si el Reynolds es muy grande:

$$k_m \alpha \frac{1}{r_c^{1/2}}$$

¿Por qué?

De donde:

$$k_m = k_m^0 \left( \frac{r_p}{r_c} \right)^{1/2}$$



- Sustituir en (7) e integrar para obtener  $r_c = r_c(t)$
- Sustituir (4) en la solución anterior para obtener:  $X = X(t)$

## Ejemplo 3: Control Mixto

Rapidez de consumo de A:

$$(-R_A) = \frac{(C_{Ab} - C_{Cb} / K_{eq})}{\frac{1 + 1 / K_{eq}}{k_m} + \frac{1}{k}}$$

Sustituyendo en (3):

$$-\hat{\rho}_B \frac{dr_c}{dt} = \frac{(C_{Ab} - C_{Cb} / K_{eq})}{\frac{1 + 1 / K_{eq}}{k_m} + \frac{1}{k}}$$

Integrando para régimen estacionario y sistema isotérmico:

$$t = \frac{\hat{\rho}_B}{b(C_{Ab} - C_{Cb}/K_{eq})} \left[ \frac{r_p - r_c}{k} + \int_{r_c}^{r_p} \frac{(1 + 1/K_{eq})}{k_m} dr_c \right]$$

- *Sustituir la expresión correspondiente para  $k_m = k_m(r_c)$* 
  - *Integrar para obtener  $r_c = r_c(t)$*
  - *Sustituir (4) en la solución para obtener:  $X = X(t)$*

[Ejercicio: demostrar que esta relación se reduce a los casos anteriores: control por reacción, control por TM]

Si  $K_{eq} = \infty$  (reacción irreversible):

$$t = \frac{\hat{\rho}_B}{bC_{Ab}} \left[ \frac{r_p - r_c}{k} + \int_{r_c}^{r_p} \frac{dr_c}{k_m} \right]$$