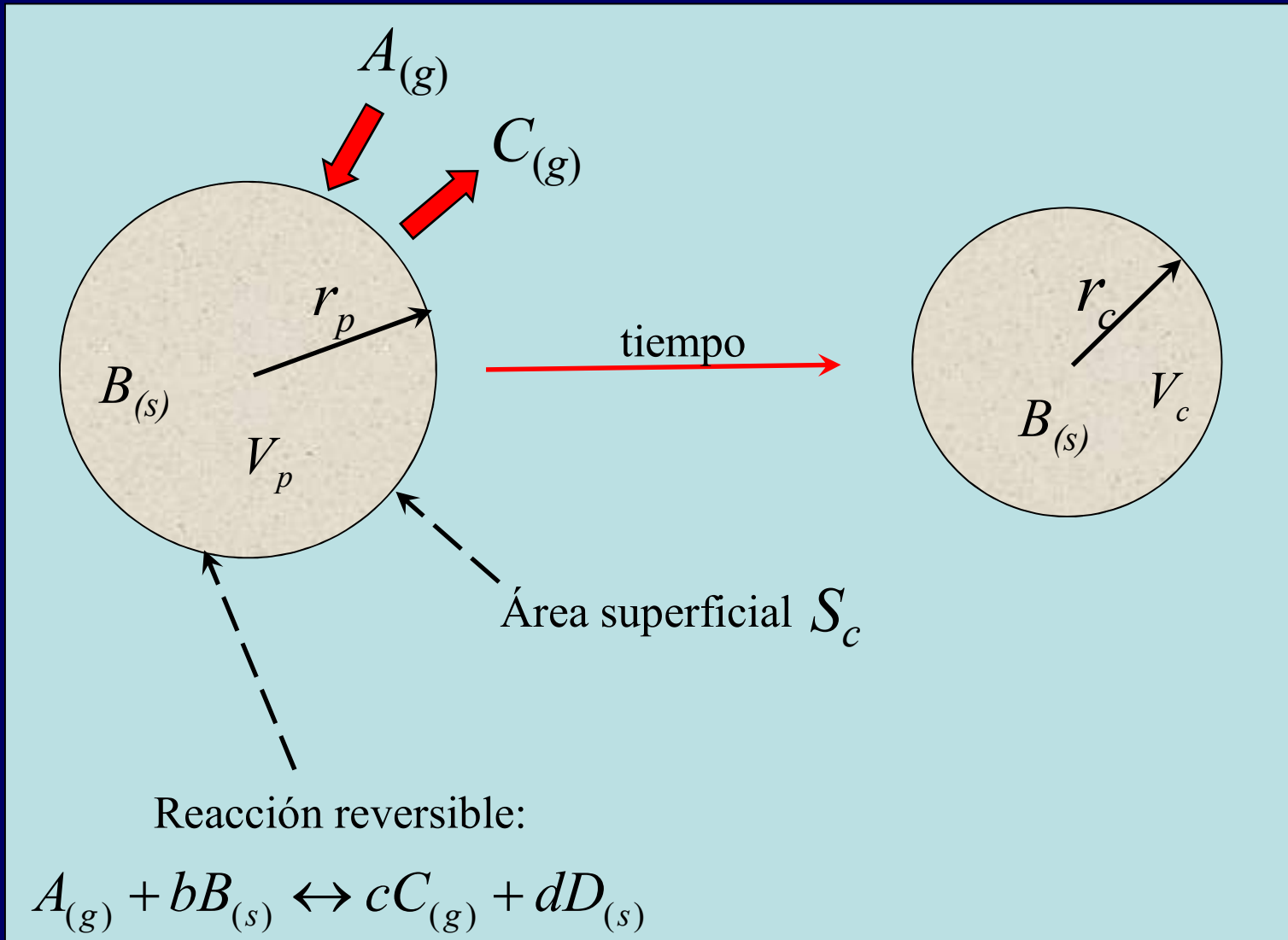
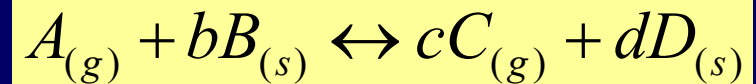


Progreso de Reacción de la Interfase S/G



Por estequiometría:



De donde:

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

Definiendo:

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

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:

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

(Cilindros largos)

$$X = 1 - \frac{r_c}{r_p}$$

(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 reorganizando:

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

Relación conversión vs tiempo

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

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

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:

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

Sustituyendo en (3):

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

¡OJO! en general:

$$k_m = k_m(r_c)$$

(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:

$$Sh = 2 + 0.6 Re_p^{1/2} Sc^{1/3}$$

Donde:

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

No. Sherwood

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

No. Schmidt

$$Re_p = \frac{(2r_c)\rho v}{\mu}$$

No. Reynolds

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

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

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:

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

¿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):

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