

CONSIDERACIONES GEOMETRICO CINETICAS
SOBRE REACCIONES SOLIDO-FLUIDO

Dr. Norberto O. Lemcoff *

Dr. Roberto E. Cunningham **

SERIE II, n° 207

- * Departamento de Tecnología Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Becario del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.
- ** LEMIT y Departamento de Tecnología Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Miembro de la Carrera de Investigador Científico del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

INTRODUCCION

Para una reacción en fase fluída cuya cinética se expresa

$$r_A = k c_A^a \quad (1)$$

es sabido que si $a \geq 1$, la velocidad de reacción por unidad de volumen disminuye más rápidamente de lo que lo hace la concentración del reactivo. En consecuencia, el reactivo sólo se agotará a tiempo infinito.

En cambio, si $a < 1$, el reactivo se agotará a tiempo finito y tanto más rápidamente cuanto menor sea el orden de reacción.

Consideremos ahora la reacción entre el fluido A y el sólido poroso B, en la que b moles del sólido reaccionan con uno del fluido.

A diferencia del caso anterior, y siempre que el sólido sea insoluble en el fluído, la reacción ocurrirá sobre la superficie del sólido exclusivamente; es decir, el fenómeno es de naturaleza interfásial o superficial en lugar de volumétrica. Por ello la velocidad de reacción por unidad de superficie de reactivo sólido será independiente de la cantidad de sólido presente.

En consecuencia, el sólido se habrá de agotar a tiempo finito.

Si la cinética de tal reacción la expresamos como

$$r_A = b k c_A^a c_B^\beta \quad (2)$$

se infiere entonces que es condición necesaria que sea $\beta < 1$, y ello es de validez general para este tipo de reacciones.

Ahora bien, debemos observar que, si bien el fenómeno es superficial para la fase B, sin embargo la ecuación (2) se ha escrito en términos de una concentración de tal fase. La variación temporal de tal concentración se deberá pues a la variación temporal de la estructura porosa de dicha fase.

Ello nos conduce a dos consideraciones ligadas entre sí: 1) la forma de expresar la ecuación (2) implica un tratamiento aparente (y no fundamental) del fenómeno en lo que a la fase sólida se refiere; 2) la exigencia de que sea $\beta < 1$ debe por ende traducirse en otra exigencia en relación con la geometría de la estructura porosa.

Seguidamente pasaremos a ver esto en detalle.

LA GEOMETRIA DE LA ESTRUCTURA POROSA

Para una estructura porosa cualquiera se tiene que

$$S_V = S_V(r_p, \epsilon) \quad (3)$$

pero al mismo tiempo

$$\epsilon = \epsilon(\epsilon_o, r_p) \quad (4)$$

y como

$$c_B = (1 - \epsilon) / (1 - \epsilon_o) \quad (5)$$

Entonces, de las ecuaciones (3), (4) y (5) surge que:

$$S_V = S_V(c_B) \quad (6)$$

Es más práctico escribir la relación de la ecuación (6) en forma adimensional, tomando para ello el instante inicial como estado de referencia; de esta forma la ecuación (6) se puede escribir como sigue:

$$S_V^* = S_V^*(c_B^*) \quad (7)$$

Salvo para modelos de poros muy simples, la relación dada por la ecuación (7) es muy compleja, y más aún, muchas veces no es explicitable (ver Apéndice). No obstante, podemos aceptar que siempre existirá un polinomio de c_B^* que denominaremos $P(c_B^*)$, que cumpla con tal relación. En consecuencia será

$$S_V^* = P(c_B^*) \quad (8)$$

LA EXPRESION CINETICA

La velocidad de consumo del sólido B por unidad de volumen se puede escribir como sigue:

$$r_A = b k' c_A^a S_V \quad (9)$$

Esta expresión contiene un coeficiente fundamental ya que el mismo es por unidad de superficie de sólido reactivo.

Pero si se tiene en cuenta la ecuación (8), la ecuación (9) se puede transformar en:

$$r_A = b k' S_{V_0} c_A^a P(c_B) \quad (10)$$

Si se compara la ecuación (10) con la (2) se ve que el polinomio debe expresarse bajo la forma

$$P(c_B) = c_B^\beta \quad (11)$$

a efectos de que ambas expresiones cinéticas se igualen entre sí.

De esta manera queda determinado el significado del coeficiente de velocidad de reacción en la ecuación (2):

$$k = k' S_{V_0} / c_{B_0}^\beta \quad (12)$$

Pero ocurre que, para que se cumpla la ecuación (11) en todo el rango de c_B , deberá ser:

$$\beta = \beta(c_B) \quad (13)$$

Por lo tanto, el coeficiente de velocidad de reacción así como el orden de reacción respecto de B son coeficientes aparentes en la ecuación 2. Por ello la ecuación (10) es más útil que la ecuación (2).

LA CONDICION $\beta < 1$

La ecuación (2) es poco útil porque implica coeficientes variables. No obstante, la condición de que debe ser $\beta < 1$ mantiene vigencia.

Pero si tenemos en cuenta las ecuaciones (8) y (11), vemos que tal condición, que es de naturaleza cinética, implica otra que es de naturaleza geométrica; en efecto, vemos que entonces debe ser

$$S_V^* > c_B^* \quad (14)$$

La ecuación (14) indica una condición que hace exclusivamente a la geometría de un medio poroso, independiente de un fenómeno cinético.

La validez de lo expresado por la ecuación (14) puede demostrarse por una vía semicuantitativa.

Para ello debemos tener en cuenta que, al consumirse el sólido poroso, el volumen de la fase sólida varía proporcionalmente a una longitud L al cubo, mientras su superficie lo hace en una longitud L al cuadrado, es decir que será

$$V_B \propto L^3 \quad (15)$$

$$S_B \propto L^2 \quad (16)$$

Al consumirse el sólido, su volumen siempre disminuye, no así su superficie.

Al respecto, vamos a tratar de ver cómo es la variación de la superficie de sólido reactivo por unidad de volumen de dicho sólido, que denominamos S_t , a medida que se consume el sólido. De las ecuaciones (15) y (16) sabemos que será

$$S_t = (\text{superficie de sólido B/volumen de sólido B}) \propto L^{-1} \quad (17)$$

A este fin debemos tener en cuenta que el sólido poroso puede ser tal que: 1) la fase sólida sea la fase dispersa; este es el caso de partículas no porosas compactadas; en este caso, al consumirse el sólido, tanto su superficie como su volumen van disminuyendo, y como L también disminuye, de la ecuación (17) surge que será

$$S_t > S_{t_0} \quad (18)$$

2) La otra posibilidad es que la fase continua sea la del sólido. Este caso corresponde al de un sólido atravesado-

do por poros entrecruzados.

En este caso aparecen dos efectos simultáneos: a) al agrandarse los poros la superficie del sólido reactivo aumenta; b) pero al mismo tiempo, toda vez que se consume la pared que separa los poros, dicha superficie disminuye.

Es evidente que cualquiera de ambos efectos hace que S_t aumente al consumirse el sólido. En consecuencia se sigue cumpliendo la ecuación (18).

Vemos pues que tal ecuación es de validez general.

La ecuación (18) puede también escribirse como sigue:

$$S_g \rho_t / (S_g \rho_t)_o > 1 \quad (19)$$

Y como la densidad molar verdadera del sólido reactivo (moles por unidad de volumen de sólido reactivo) no varía durante el proceso (es decir $c_{tB} = c_{tB_0}$), la ecuación (19) se puede transformar en:

$$S_g \rho_t (1 - \epsilon) / (S_g \rho_t)_o (1 - \epsilon_o) > c_{tB} (1 - \epsilon) / c_{tB_0} (1 - \epsilon_o) \quad (20)$$

pero como

$$S_V = S_g \rho_t (1 - \epsilon) \quad (21)$$

$$c_B = c_{tB} (1 - \epsilon) \quad (22)$$

Introduciendo las ecuaciones (21) y (22) en la ecuación (20) se verifica la ecuación (14).

APENDICE

Veremos en este punto las formas particulares que adoptan las ecuaciones (3) a (8), y verificaremos la validez de la ecuación (14) para tres estructuras porosas.

1. El sólido es la fase dispersa.

En este caso el sólido está formado por partículas que podemos caracterizar por un radio equivalente r_p ; por lo tanto tendremos que:

$$S_V = (\Phi / r_p) (1 - \epsilon) \quad (\text{A.1})$$

en donde Φ es el factor de forma de la superficie, definido como

$$\Phi = S r_p / V \quad (\text{A.2})$$

La ecuación (A.1) se puede escribir en forma adimensional

$$S_V^* = (1 - \epsilon) / (1 - \epsilon_0) r_p^* \quad (\text{A.3})$$

Pero además se tiene que

$$c_B^* = (1 - \epsilon) / (1 - \epsilon_0) = r_p^{*3} \quad (\text{A.4})$$

Combinando las ecuaciones (A.3) y (A.4) se obtiene:

$$S_V^* = (c_B^*)^{2/3} \quad (\text{A.5})$$

con lo que se verifica lo postulado por la ecuación (14).

Al margen de ello se observa que este es un caso particular simple en el cuál el polinomio de la ecuación (8) se ha reducido a un monomio y en el que, por lo tanto, el orden de reacción respecto de B de la ecuación (11), será constante.

2. El sólido es la fase continua.

Se considerarán dos tipos de poros que atraviesan el sólido.

2.1 Poros cilíndricos rectos paralelos. Si el radio de poro es r_p y la distancia entre los ejes de poros es D, entonces se tiene que:

$$r_{p_0} \leq r_p \leq D/2 \quad \left\{ \begin{array}{l} S_V^* = r_p^* \quad (\text{A.6}) \\ c_B^* = (\epsilon_0^{-1} - r_p^{*2}) / (\epsilon_0^{-1} - 1) \quad (\text{A.7}) \end{array} \right.$$

De las ecuaciones (A.6) y (A.7) se obtiene:

$$S_V^* = \left[\epsilon_0^{-1} - (\epsilon_0^{-1} - 1) c_B^* \right]^{1/2} \quad (\text{A.8})$$

A su vez, cuando los poros se comienzan a tocar entre sí se tiene que:

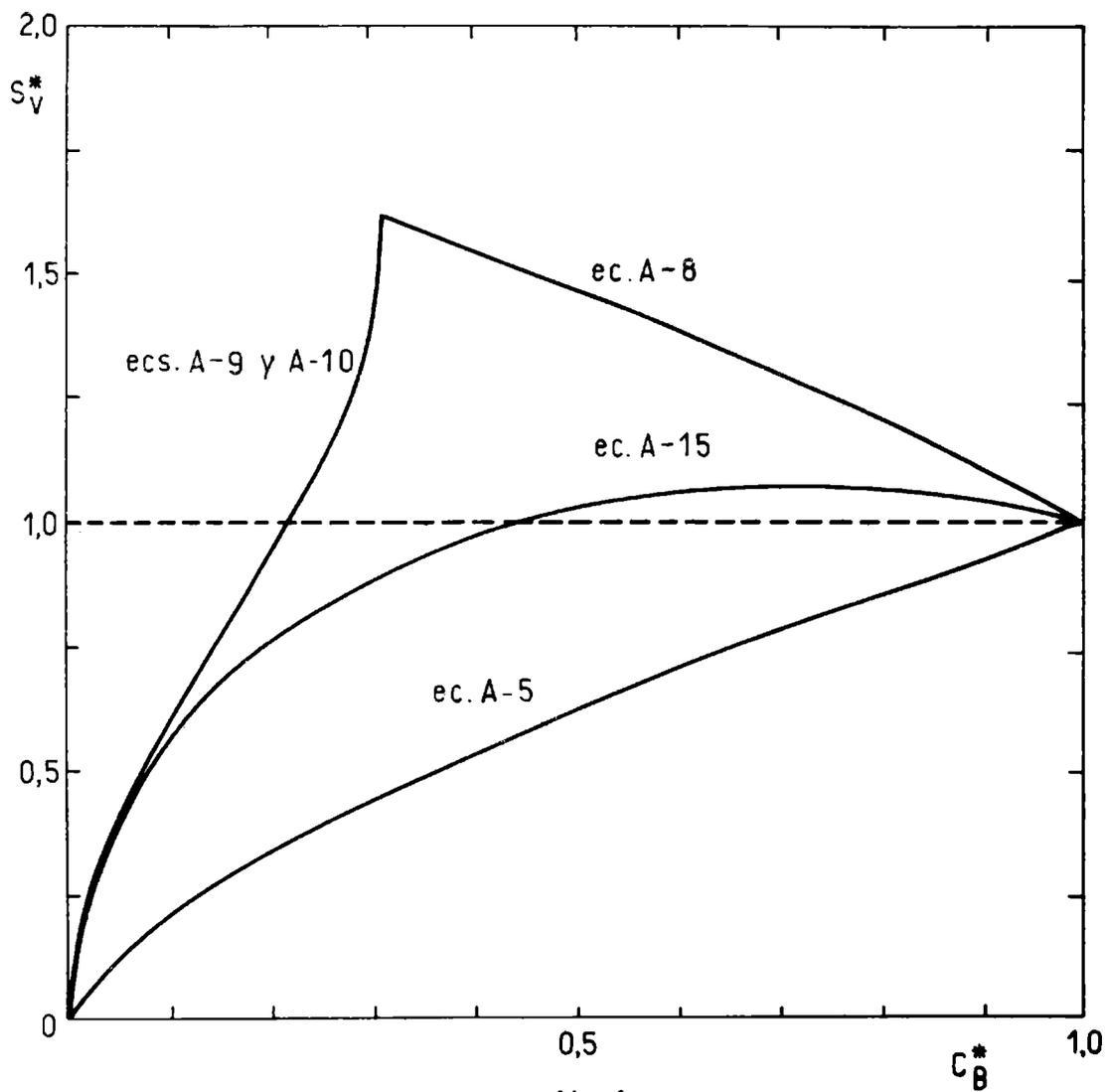


fig. 1

$$\frac{D}{2} \leq r_p \leq \frac{D}{\sqrt{2}} \quad ;$$

$$S_V^* = \left[1 - (4/\pi) \arccos E/r_p^* \right] r_p^* \quad (A.9)$$

$$c_B^* = \frac{4E^2 - 2 r_p^{*2} \left[(\pi/2 \arccos E/r_p^*) - 4 E r_p^* \left[1 - (E/r_p^2) \right]^{1/2} \right]}{4 E^2 - \pi} \quad (A.10)$$

en donde:

$$E^2 = \pi/4 \epsilon_0 = D^2/4 r_{p0}^2 \quad (A.11)$$

Las ecuaciones (A.9) y (A.10) muestran algo que se había dicho previamente: es muy común que la relación $S_V^*(c_B^*)$ no sea explicitable en forma directa.

Para el caso de una porosidad inicial de 0,3 se tiene una relación entre S_V^* y c_B^* como la que se ve en la fig. 1, en la que se diferencia claramente la zona en la que los poros aún no se tocan de la que ya lo han hecho. Además, hasta un valor de $c_B^* = 0,214$ la superficie de sólido por unidad de volumen de medio es mayor que la inicial. Compárese ello con el caso del sólido disperso en el que la superficie inicial por unidad de volumen de medio es siempre mayor.

2.2 Modelo de poros cilíndricos y rectos entrecruzados al azar, de radio uniforme (1). En este caso se tiene que:

$$S_V^* = \left[(2G - 3r^*) / (2G - 3) \right] r^* \quad (A.12)$$

y al mismo tiempo es

$$c_B^* = \left[(4/27)G^3 - r^{*2}(G - r^*) \right] / \left[(4/27)G^3 - G + 1 \right] \quad (A.13)$$

Así tampoco se puede explicitar la relación $S_V^*(c_B^*)$, pero para el caso de una porosidad inicial de 0,303 se tiene que, como

$$(4/27)G^3 - (G/\epsilon_0) + \epsilon_0^{-1} = 0 \quad (A.14)$$

entonces surge un valor de $G = 4,105$. En consecuencia, la relación $S_V^*(c_B^*)$ se puede representar por un polinomio de la for-

$$S_V^* = 0,56 + 1,43 c_B^* - 0,97 c_B^{*2} - 0,0137/(0,0244 + c_B^*)$$

(A.15)

La relación dada por la ecuación A.15 se representa en la fig. 1.

La fig. 1 nos muestra que, para el caso en que el sólido es la fase continua, también se verifica la validez de la ecuación (A.14).

CONCLUSIONES

Se ha mostrado que para una reacción entre un fluido y un sólido poroso hay una condición necesaria surgida de un razonamiento cinético que implica a su vez otra condición necesaria de naturaleza exclusivamente geométrica acerca de la estructura porosa del sólido reactivo.

BIBLIOGRAFIA

1. Petersen, E. E.- A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, 443.

NOMENCLATURA

- A reactivo fluido
- B reactivo sólido
- b coeficiente estequiométrico de B
- c concentración molar
- $c^* = c/c_0$
- D distancia entre ejes de poros
- E coeficiente definido en ecuación (A.11)
- G coeficiente definido en ecuación (A. 14)
- k coeficiente de velocidad de reacción por unidad de vo-

lumen de medio
 k' coeficiente de velocidad de reacción por unidad de superficie de sólido reactivo
 L longitud
 $P(c_B)$ polinomio de c_B
 r velocidad de reacción por unidad de volumen de medio
 r_p radio de poro o de partícula
 $r_p^* = r_p / r_{p0}$
 S superficie
 $S^* = S / S_0$

Subíndices:

g propiedad por unidad de masa de sólido B
 o valor inicial
 t propiedad por unidad de volumen de sólido B
 V propiedad por unidad de volumen de medio

Símbolos griegos:

α orden de reacción respecto de A
 β orden de reacción respecto de B
 ϵ porosidad
 ρ densidad másica
 Φ factor de forma definido por la ecuación (A.2)