

6. PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE MASA EXTERNA E INTERNA EN AGREGADOS

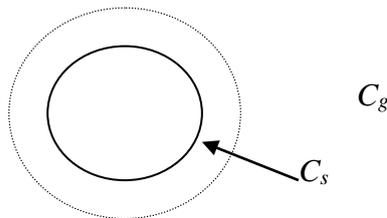
6.1 INTRODUCCIÓN

En un sistema heterogéneo existe más de una fase, por ejemplo, una fase líquida o gaseosa y otra fase sólida, eventualmente formada por agregados. Si la reacción se da dentro del agregado, el reactivo debe llegar al sitio donde se da la reacción. En primer lugar, el reactivo debe llegar a la superficie externa para luego poder difundir hacia el interior y llegar al sitio donde reaccionará contra la superficie del sólido. Se generan resistencias a este movimiento no convectivo de la sustancia reaccionante hasta el sitio de reacción dentro del agregado, sea éste un pellet de catalizador o un agregado biológico. Hablamos así de resistencia a la transferencia de masa externa (para llegar desde el seno del fluido hasta la superficie externa del agregado o pellet) y resistencia a la transferencia de masa interna, cuando el reactivo difunde a través de los poros del pellet o intersticios del agregado.

6.2 PROCESOS DE TRANSPORTE EXTERNO O TRANSPORTE EN LA PELÍCULA

Para que se produzca reacción en la superficie del sólido es necesario que el reactivo llegue a dicha superficie desde el seno del fluido. Para que haya un pasaje de reactivo desde el seno del fluido a la superficie es necesario un potencial, o sea una diferencia de concentración. Esta diferencia de concentración puede ser importante o no dependiendo de: las trayectorias de flujo del fluido cerca de la superficie, las propiedades físicas del fluido y la velocidad de reacción en el pellet o agregado. Dicho de otra forma, depende del *coeficiente de transferencia de masa* y de la cinética de la reacción.

6.1.1 *Efecto del transporte en la película en la velocidad de reacción observada* - Supóngase que se tiene una partícula esférica de agregado o catalizador. Se postulará la existencia de una película de fluido en torno a la partícula en la que se da el gradiente de concentración desde el seno del fluido (C_g) hasta la superficie (C_s).



Teniendo en cuenta el gradiente de concentración el flujo de materia hacia el sólido puede escribirse

$$r = k_g a_m (C_g - C_s)$$

donde k_g es el coeficiente de transferencia de masa entre el seno del fluido y el agregado y a_m el área externa de transferencia de masa por gramo de catalizador o agregado.

Pero a su vez, la velocidad de desaparición de ese flujo de reactivo en la superficie del sólido, si se supone una reacción irreversible de orden n será $r = k C_s^n$. Normalmente la velocidad en estos casos se expresa por gramo de catalizador o agregado.

En estado estacionario ambas expresiones deben ser iguales

$$r = k C_s^n = k_g a_m (C_s - C_g)$$

Si la velocidad de reacción fuera muy rápida (respecto al transporte), entonces C_s tiende a cero y $k \gg k_g a_m$ quedando

$$r = k_g a_m C_g$$

Si la cinética fuera muy lenta (respecto al transporte), $k \ll k_g a_m$ y C_s tiende a C_g por lo que

$$r = k C_s^n$$

En el primer caso controla la difusión y la reacción en la superficie tiene un peso relativo menor; en el segundo caso es despreciable la etapa de transferencia de masa y lo que controla es la reacción en la superficie.

Si ambas resistencias son importantes hay que combinar las dos expresiones de velocidad. Para $n = 1$ se tiene

$$k C_s = k_g a_m (C_g - C_s)$$

y despejando $C_s = \frac{k_g a_m}{k + k_g a_m} C_g$ y entonces $r = k \frac{k_g a_m}{k + k_g a_m} C_g$

Reordenando

$$r = \frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{1}{k_g a_m}} = k_o C_g$$

donde $\frac{1}{k_o} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k_g a_m}$

Si la reacción no es de primer orden no es posible una solución analítica sencilla y se utilizan métodos numéricos.

6.3 TRANSFERENCIA DE MASA DENTRO DEL AGREGADO

La mayor parte de la superficie del agregado o catalizador es superficie interna y el fluido tiene que acceder desde la superficie externa al interior, produciéndose gradientes internos de concentración.

Se calculará una velocidad media para el agregado que sea función de la concentración en la superficie externa. Luego se podrá expresar la velocidad en función de la concentración en el seno del fluido.

La variación de concentración dentro del agregado está dada por ecuaciones diferenciales. Resolviendo estas ecuaciones se obtienen el perfil de concentración dentro del agregado y a partir del mismo se puede obtener la velocidad media de reacción en todo el agregado.

Un aspecto importante para resaltar es que los fenómenos de difusión interna se hacen menos importantes al disminuir el radio de la partícula.

Para cuantificar la transferencia de masa dentro del agregado es necesario determinar la difusión en materiales porosos. Para ello se debe tener en cuenta que:

- 1) Hay que corregir la difusividad en la fase fluida tomando en cuenta que hay reducción en el área, debido a la presencia de la fase sólida.
- 2) El agregado o pellet es poroso y los poros, al ir desde la superficie externa hacia el centro, cambian de diámetro y dirección, interconectándose con otros poros.
- 3) Si bien la resistencia a la difusión molecular es el resultado de colisiones entre moléculas, en este caso también hay colisiones con las paredes de los poros.
- 4) Si el reactivo es adsorbido sobre la superficie interna del agregado se puede transportar por migración, y este es otro tipo de difusión.

Debido a lo anterior, para la difusión interna se debe trabajar con una difusividad efectiva:

$$(N_A)_e = -D_e \frac{dC_A}{dr}$$

donde $(N_A)_e$ es el flujo por difusión en el interior del agregado o pellet.

Transferencia de masa interna con reacción - Se define el factor de efectividad, η , de la siguiente manera:

$$\eta = \frac{r_p}{r_s} = \frac{\text{velocidad media para todo el agregado}}{\text{velocidad en la superficie}}$$

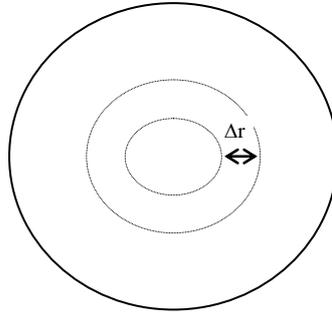
Una vez determinado el factor de efectividad se puede calcular la velocidad media para todo el agregado en función de la concentración en la superficie.

Factor de efectividad para una reacción irreversible de orden uno - Debido a la difusión y a la reacción, la concentración del fluido va disminuyendo desde la superficie externa hacia el centro del catalizador. Hay por lo tanto un perfil de concentración que hace que la velocidad de todo el agregado sea menor que la que habría si en todo el agregado la concentración fuera la de la superficie externa. La velocidad media de reacción en toda la pastilla será

$$r_p = \eta r_s = \eta k_1 C_s \quad , \quad \eta < 1 \text{ (en condiciones isotérmicas)}$$

η es función de la difusividad efectiva, de la constante cinética k_l y del tamaño y geometría de la partícula.

Supóngase un agregado con geometría esférica.



El balance de masa para un elemento de volumen de espesor Δr será:

$$\left[-4\pi r^2 D_e \frac{\partial C}{\partial r} \right]_r - \left[-4\pi r^2 D_e \frac{\partial C}{\partial r} \right]_{r+\Delta r} = 4\pi \Delta r \rho_p k_l C$$

donde ρ_p es la densidad del agregado. Si Δr tiende a cero

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} - \rho_p \frac{k_l C}{D_e} = 0$$

Las condiciones de contorno son las siguientes: en el centro del agregado, por simetría, $\partial C / \partial r = 0$, y en la superficie $C = C_s$ (la resistencia a la transferencia de masa externa es despreciable) en $r = r_s$. Resolviendo la ecuación se obtiene:

$$\frac{C}{C_s} = \frac{r_s}{r} \frac{\text{senh}(3\Phi_s r / r_s)}{\text{senh}(3\Phi_s)}$$

Φ_s es un número adimensional llamado Módulo de Thiele:

$$\Phi_s = \frac{r_s}{3} \left[\frac{k_l \rho_p}{D_e} \right]^{1/2}$$

Para calcular la velocidad media de reacción en el agregado se utiliza el perfil de concentración obtenido:

$$\eta = \frac{\frac{1}{V_p} \int r_A(C) dV}{r_A(C_s)} = \frac{\frac{1}{V_p} \int C dV}{C_s}$$

donde V_p es el volumen del agregado. Sustituyendo C se obtiene:

$$\eta = \frac{1}{\Phi_s} \left[\frac{1}{\tanh(3\Phi_s)} - \frac{1}{3\Phi_s} \right]$$

$$r_p = \frac{1}{\Phi_s} \left[\frac{1}{\tanh(3\Phi_s)} - \frac{1}{3\Phi_s} \right] k_1 C_s$$

6.4 ECUACIÓN DE VELOCIDAD CUANDO INFLUYEN LAS RESISTENCIAS A LA TRANSFERENCIA DE MASA INTERNA Y EXTERNA

Recuérdese la expresión que tiene en cuenta la transferencia de masa externa

$$r = k_g a_m (C_g - C_s)$$

y la que tiene en cuenta la transferencia de masa interna

$$r = \eta k_1 C_s$$

Si las dos resistencias son importantes y no se puede despreciar ninguna de ellas es necesario proponer una ecuación general. Como las dos resistencias están en serie se igualan las velocidades y se tiene:

$$C_s = \frac{k_g a_m C_g}{\eta k_1 + k_g a_m}$$

y entonces

$$r = \frac{1}{\frac{1}{k_g a_m} + \frac{1}{\eta k_1}} C_g$$

BIBLIOGRAFÍA

Levenspiel, O., "Chemical Reactor Engineering", 3ª. ed., Ed. J.Wiley&Sons, 1999.

Fogler, H.S., "Elements of Chemical Reaction Engineering", 5th ed., Ed. Prentice Hall, 2016.

Aris, R., "Análisis de reactores, Ed. Alhambra, España, 1973.

Smith, J.M., "Chemical Engineering Kinetics", Ed. McGraw.Hill, 1981.

Froment, G.F., Bischoff, K.B., "Chemical Reactor Analysis and Design", 2ª ed., Ed. J.Willey&Sons, 1990.