

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS  
EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

---

# MODELOS Y CINETICA DE LAS REACCIONES QUIMICAS SOLIDO-GAS

DISCURSO

LEIDO EN EL ACTO DE SU RECEPCION

EL DIA 23 DE MAYO DE 1984

POR EL

Excmo. Sr. D. LUIS GUTIERREZ JODRA

Y

CONTESTACION

DEL

Excmo. Sr. D. CARLOS SANCHEZ DEL RIO Y SIERRA



Domicilio de la Academia  
VALVERDE, 22 - TELEFONO 221 25 29  
MADRID - 1984

DISCURSO DE INGRESO EN LA  
REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

DEL

EXCMO. SR. D. LUIS GUTIERREZ JODRA

TEMA:

MODELOS Y CINÉTICA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS SÓLIDO-GAS

Excmo. Sr. Presidente

Excmos. Sres. Académicos

Señoras y Señores:

Quisiera en este momento importante de mi vida saber dar a mis palabras la sinceridad y la altura necesarias. En este solemne acto está dividido mi ánimo por encontrados sentimientos. Si, por una parte, he de confesar que me embargan el orgullo y la emoción por el honor que me habeis conferido, por otra me siento comprometido por la responsabilidad de compartir con vosotros las tareas de la Academia. Esto abre ante mí un ancho campo de ilusiones y afanes y también de nostalgias y recuerdos entrañables.

Desde mis tiempos de estudiante en la vieja Universidad de San Bernardo he sentido admiración y respeto por esta Casa en cuyos alrededores viví durante algunos años. Mis sueños de futuro entonces se convierten hoy en realidad gracias a vuestra benevolencia y amistad. Y digo esto porque nunca y menos ahora debo olvidar aquel consejo de Don Quijote a Sancho "que no atribuyas a tus merecimientos la merced recibida sino que des gracias al cielo que dispone suavemente las cosas".

A la alegría de la ocasión y el momento, se une también un sentimiento de melancolía. Haber llegado a la Academia es la culminación de una vida dedicada a la docencia y a la investigación, pero es también en lenguaje científico saber que la saturación o la asíntota están próximas. La melancolía se acrecienta al pensar en aquellos que fueron mis maestros y a los que

tanto debo. Permittedme que rinda aquí mi homenaje a los que despertaron, cuidaron y acrecentaron mi vocación hacia la Ciencia en general y hacia la Química en particular. Comienza en Guadalajara al instigar mi vocación por la Química mi querido Profesor en el Instituto de Segunda Enseñanza Antonio Mingarro. Mi vocación se inició por el buen clima creado allí por dos excelentes profesores, Marcelino Martín y Modesto Bargalló, cuyo libro de Química general, modelo aún de buen hacer, despertó en mí mis primeras inquietudes por la Química. Quiero y deseo dejar aquí constancia pública de mi agradecimiento hacia todos los que confiaron en mí en la Diputación Provincial de Guadalajara para hacer posibles mis estudios universitarios en Madrid. En la Universidad fueron entre otros mis maestros, D. Salustio Alvarado, D. José Baltá, D. Emilio Jimeno, D. Angel del Campo, D. Antonio Rius, D. José M. Fernandez-Ladreda y D. Miguel Catalán, para mencionar aquí los que efectivamente fueron. Porque también lo fueron y siguen siéndolo todavía, D. Armando Durán, nuestro Presidente D. Manuel Lora y D. José García Santesmases. De todos ellos recibí la mejor enseñanza posible: su ejemplaridad y su dedicación.

De otros que no lo fueron de manera directa, tuve también oportunidad de recibir su magisterio. De ellos quiero destacar los nombres de Antonio Colino, Florencio Bustinza y José M<sup>a</sup>. Otero Navascués.

De todos estos mis maestros mi relación personal ha sido más intensa, íntima y relevante con dos de ellos, uno en la Universidad y otro en la Junta de Energía Nuclear. Me refiero a D. Antonio Rius y a D. José M<sup>a</sup>. Otero. De ambos tuve siempre consejos acertados, apoyo e inspiración y creo que ambos tuvieron influencia y huella en mi vida, tanto en sus aspectos profesionales y científicos como en los humanos.

De D. Antonio Rius aprendí el valor del trabajo continuado, el aprecio de todas las opiniones y el amor por la Universidad y la investigación.

De él supe las mieles y las hieles de los resultados de laboratorio y de la conducta de los hombres, porque D. Antonio sabía resaltar el esfuerzo de sus colaboradores y escuchar sus problemas. En sus palabras se encontraba el consejo atinado o el pausado y seguro remedio y siempre la comprensión. Era D. Antonio, como dijo Machado, "un hombre en el buen sentido de la palabra, bueno" y su enseñanza se hacía dulce en sus labios porque en ellos ponía siempre su corazón. Juzgaba todo con amabilidad, porque su esencia era la amplitud, la visión liberal, el entendimiento, lo que a veces daba la impresión de paciente ingenuidad. De D. Antonio aprendimos muchos de los que en España nos dedicamos a la Química Técnica lo que la industria química española requería tanto en hombres como en investigación. El introdujo estos estudios en nuestro país y yo tuve la fortuna, la satisfacción y el honor de hacer con él mi tesis doctoral y ser después su Adjunto y más tarde colega de la Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense.

De D. José M<sup>a</sup>. Otero aprendí ese difícil arte de ilusionarse con la tarea, de vencer los obstáculos y de lograr aunar los deseos y las voluntades de muchos. D. José era emprendedor y tenía las ideas muy claras sobre lo que había que hacer en nuestro país en materia de investigación. Es imposible dissociar su nombre de lo que en España se ha hecho en cuestiones nucleares y de Optica, porque su impronta ha dejado huella en ambos campos. Universitario de corazón y hombre de gran empuje utilizó sus dotes sociales y de políglota para hacer viable que la investigación se injertara en la vida nacional. Sabía transmitir a sus colaboradores la voluntad del buen hacer, probablemente adquirida en la Marina española, a la cual se honró siempre en pertenecer, y no cabe duda que será recordado por muchos como creador de organismos de investigación y como sembrador de inquietudes de mejora de nuestro nivel científico. Los que tuvimos la fortuna de compartir con él las satisfacciones y la dureza de la vida diaria hemos de recordarle con el cariño y con la admiración que sabía crear.

Para ambos, en este momento mi recuerdo y mi gratitud.

La medalla que por vuestra bondad voy a usufructuar ha pertenecido durante 64 años a D. Obdulio Fernández Rodríguez. Quede aquí como expresión de un hecho experimental que D. Obdulio estuvo en posesión de la medalla más tiempo que todos sus antecesores desde la creación de la Academia y que, como enseñanza hacia el futuro, pudiera ser un fino gesto de la Academia hacia los que cumplidamente acataron sus deberes hacia ella durante un tiempo adecuado hacerles entrega definitiva de una réplica de la medalla de Académico.

Es difícil buscar precedentes, pero tengo la duda razonable de que ningún otro Académico pasado o futuro, pueda sobrepasar este largo periodo de tiempo. D. Obdulio fué también Académico de las de Medicina y Farmacia y en todas ellas dejó muestra de su inteligencia, de su firmeza física y espiritual, de su sinceridad, de sus inquietudes y de la brillantez de su conversación. No tuve la fortuna de ser discípulo, ni colega de D. Obdulio, pero sí de admirarle de lejos, tanto por su saludable aspecto hasta sus últimos años como por la claridad de sus juicios y su insaciable sed de conocimientos.

He leído con fruición algunas de sus publicaciones, especialmente aquellas referentes a las relaciones entre la Universidad, la Industria y la Academia, en las que palpita un indudable deseo de mejora de los tres sectores y unas ideas muy claras, y por ello muy actuales, sobre los papeles respectivos y su interacción en beneficio del país. He disfrutado también de sus descripciones de Frías, su ciudad natal, contenidas en "Una ciudad y unos recuerdos", de 1940, y sobre todo en sus memorias "Recuerdos de una vida", 1973, donde se pasa del final del siglo XIX a la época actual de una manera global, viva, afectiva y apasionante. La vida de D. Obdulio, rica en experiencias diversas, es un espejo de comportamientos y un ejemplo de inquietudes permanentes.

Doctor en Farmacia, Catedrático de Química Orgánica en Granada y de Análisis de Medicamentos en Madrid, cubrió siempre de manera ejemplar el triple cometido de docente, investigador y publicista. Su magisterio lo ejerció no sólo en las Universidades de Madrid y de verano de Santander sino también en el Instituto Nacional de Higiene y en el de Farmacobiología y a través de numerosas conferencias incluso de carácter literario.

Gran parte de la dilatada vida de D. Obdulio -99 años- fué dedicada a la investigación y merece destacarse que sus escritos van desde sus 20 años hasta los 86. Sus publicaciones, casi doscientas, tratan de muy diversos temas, particularmente de Química Orgánica, pero deben ser citadas con preferencia aquellas que corresponden a los productos naturales (lignina, cauchos, mieras, féculas, taninos), a los fermentos de semillas oleaginosas (lipasas, oxidasas, ureasas, etc.) y a cuestiones bromatológicas.

Su intuición e imaginación se ponen de manifiesto en todas sus obras y entre ellas hay que hacer mención especial en dicho sentido de "Arquitectura Molecular de los Agentes Terapéuticos", de 1926, en que se avanza notables ideas sobre las relaciones entre estructura y actividad terapéutica y del discurso de ingreso en la Academia de Medicina, en 1934, sobre "Un ensayo de Química inmunológica", calificado como de contenido profético.

Libros de texto, como "Serie cíclica de la Química Orgánica" y "Tratado de Química Orgánica aplicado a las Ciencias Médicas", este último en colaboración con el Prof. Giral, obras intermedias entre el rigor científico y la divulgación -"El ritmo de la naturaleza", "Virus, cáncer y catalasa", "Génesis química del cáncer", entre otros-, trabajos literarios e históricos, complementan la tarea y el talante de D. Obdulio.

Maestro de generaciones, firme en su empeño, incansable, con bien ganada fama de hombre de ciencia, recibió en vida numerosos testimonios de afec

to de sus innumerables discípulos, colegas y amigos. Con motivo de sus 50 años de Académico, fué agasajado en esta Academia en 1968 publicándose al año siguiente un libro homenaje que describe su trabajo y la admiración de sus compañeros por su obra.

Fué distinguido con diversos premios y condecoraciones, entre los que resaltan la gran cruz de Alfonso X el Sabio, la Legión de Honor francesa, el Premio March y la medalla Echegaray de esta Academia. Fué nombrado miembro de honor de diversas Sociedades científicas, Profesor honorario de Universidades extranjeras y presidente de honor de varios Colegios farmacéuticos de provincias españolas y Académico correspondiente de la Academia de Medicina de París. En el ámbito educativo fué Consejero de Educación y de Sanidad y fundador y presidente de la Real Sociedad Española de Física y Química, en cuyos Anales figura una parte importante de su producción científica.

No obstante, y como se deduce de su autobiografía, a pesar de sus muchos méritos no todo fueron mieles y rosas en el camino de su vida. Como tantos otros también encontró ingratitudes e incomprensiones por parte de quienes debían haberle estado agradecidos. Pero D. Obdulio, caballero siempre, cristiano cabal, supo perdonar y olvidar.

Que estas virtudes y méritos de mi predecesor me sirvan de guía y acicate en esta Academia y nos sirvan a todos como modelo de conducta a seguir.

\* \* \* \*

Pasaré ahora a exponer mi visión personal de cómo la cinética química puede ayudar a conocer mejor el comportamiento de un sólido que reacciona con un gas. Dada la complejidad del tema, que no puede abarcarse en el contenido de un discurso, me limitaré a exponer primero algunas considera-



ciones generales y después a bosquejar las soluciones existentes para describir el comportamiento de partículas aisladas o agrupadas cuando reaccionan químicamente.

## INTRODUCCION

Tres razones se destacan en mi mente para haber elegido este tema de disertación: Tener una gran importancia práctica, constituir uno de los temas de investigación de nuestro Departamento y ser un ejemplo excelente de la introducción de conocimientos e ideas científicas en la tecnología. Si, como dijo Ortega, "La técnica es, esencialmente, ciencia" nada mejor que esta consideración para justificarlo. Por otra parte, la entrada de estos conocimientos en campos tradicionales de las artes humanas permite renovar nuestro bagaje de principios, sin olvidar que, como Heisenberg dijo en esta misma Academia, los avances "no consisten realmente en nuevos conceptos sino en liberarse de los antiguos".

Además, como es bien conocido, la ciencia se desarrolla mejor cuando el razonamiento especulativo está en contacto estrecho con la destreza del experimentador y en este campo la teoría se refrenda o se rechaza de manera inmediata por los resultados de su aplicación.

Los procesos involucrados son en la Química y en la Metalurgia tan antiguos como ellas mismas. El hombre, desde que descubrió el fuego, está empleando este tipo de reacciones y seguir en la Historia su desarrollo es seguir el curso de la historia del hombre. La cerámica, el vidrio, los metales y los combustibles son ejemplos que por si mismos declaran su importancia. Pero solo en este siglo se ha comenzado a adentrarse en lo íntimo de estas reacciones y a intentar explicarlas.

Aquí, al igual que en muchos otros aspectos de la actividad humana, la utilización práctica ha precedido a la teoría y solo en nuestro siglo ha comenzado la aplicación a estas reacciones de la Termodinámica y de las leyes de equilibrio y de fases, de la teoría de la difusión y de la cinética química.

Especialmente útil ha resultado esta última para llegar a la explicación íntima de las etapas fundamentales. No obstante, aún empleando los mismos principios básicos, en vez de tratar de determinar el mecanismo de la reacción, es decir, los procesos cinéticos elementales que forman el conjunto de una reacción química como ocurre en la Química básica, en la Química aplicada se trata de comprender y aplicar lo que algunos han denominado macrocinética, concepto con el que se designa la descripción macroscópica de lo que ocurre en los varios entornos que pueden definirse alrededor de una reacción química. Cuando se considera una reacción entre un sólido y un gas pueden definirse como entornos posibles el del reactor en que tiene lugar la reacción, el del conjunto formado por una partícula sólida y el gas que la rodea y el del interior de la partícula supuesta porosa.

Lo que sigue se referirá exclusivamente a la interacción partícula sólida-gas y a los fenómenos adicionales intrapartícula.

En todo proceso químico la clave es la reacción química. De los dos aspectos que definen cuantitativamente a una reacción, equilibrio y cinética, el segundo está íntimamente unido al mecanismo por el que tiene lugar. Los estudios cinéticos coadyuvan, por tanto, al esclarecimiento de mecanismos y a la interpretación de las relaciones energéticas y estéricas de las reacciones.

La aplicación de la Química Física a los procesos químicos ha constituido la base fundamental del desarrollo de la industria química. La aplicación a las reacciones químicas del mismo concepto unitario que tanto éxito tuvo en la interpretación y desarrollo de las operaciones con base física no ha conducido a avance alguno en su tratamiento, ya que la reacción química es mucho más compleja.

De una manera esquemática, en una reacción química tiene lugar una aportación de reaccionantes o reactantes y una salida de productos. Análogamente hay una transferencia de energía hacia o desde el lugar de la reacción. A la reacción química le acompañan fenómenos de difusión de sustancias y de transmisión de calor, que en los casos más sencillos son lineales. Por el contrario, la reacción química, además de su dependencia con las concentraciones de reactantes y productos, que en muchos casos es compleja, varía exponencialmente con la temperatura.

La falta de linealidad de los fenómenos químicos complica, por tanto, la interpretación y la planificación de los experimentos encaminados a su interpretación.

Si ello es así en el caso de reacciones sencillas, es más complicado aún cuando en la reacción participan sustancias sólidas. En el caso de que los sólidos sean catalizadores, estos son razonablemente constantes a lo largo del tiempo, tanto en estructura como en efectos, pero, si se trata de sólidos que intervienen en la reacción, nunca se obtiene un estado estacionario, la reacción es siempre transitoria.

Las reacciones sólido-gas tienen gran importancia industrial y constituyen la base de muchos procesos químicos y metalúrgicos, tales como la combustión de combustibles sólidos, la reducción de óxidos metálicos, la tostación de minerales sulfurados, la gasificación de carbones y maderas, la regeneración de catalizadores sólidos y otros muchos.

Todas estas reacciones son complicadas por el número de fases involucradas, por la intervención simultánea de procesos físicos y químicos y por el gran número de variables de que dependen.

En muchas ocasiones es incluso difícil determinar la velocidad de

reacción y los equilibrios existentes. Dependiendo de la forma en que se obtienen los datos pueden hallarse valores que difieren grandemente y no es extraño encontrar en la bibliografía valores dispares del orden de reacción, energía de activación y selectividad de una misma reacción.

A la complicación de la propia reacción y de los hechos físicos que la acompañan se unen todos aquellos fenómenos que dependen del sólido, como son la naturaleza de su superficie, el tamaño y orientación de los cristalitas, la composición química y su estructura interna, que se engloban en lo que suele designarse genéricamente como reactividad.

El sólido puede cambiar de tamaño y a veces también de forma durante la reacción y en el producto formado pueden aparecer grietas y fisuras, lo que perturba el perfil de velocidad alrededor de la partícula y complica el análisis de la transferencia de materia y de la transmisión de calor hacia y desde la partícula.

Parece además evidente que la reacción entre el sólido y el gas tenga lugar en muchos casos a través de la quimiadsorción del gas, por lo que una parte importante de las características de las reacciones sólido-gas puede explicarse por las ideas de Langmuir sobre la adsorción y por los desarrollos posteriores de Hinshelwood.

Una reacción sólido-gas consiste básicamente de las etapas siguientes:

1. Difusión de los reaccionantes gaseosos a través de la película de tránsito que rodea a la partícula.
2. Difusión de los reactantes gaseosos a través de la capa de producto sólido formado. Es evidente que esta etapa no existe al comienzo de la reacción, ni cuando en la reacción se forman productos gaseosos, salvo

que queden como residuos de la reacción cenizas o sustancias inertes.

3. Adsorción de los reaccionantes gaseosos sobre la superficie del sólido.  
Esta etapa, sin embargo, puede no existir en algunos casos.
4. Reacción química propiamente dicha.
5. Desorción de los productos gaseosos formados. Esta etapa, obviamente, no existe si solo se forman productos sólidos.
6. Difusión de los productos gaseosos a través de los productos sólidos, ceniza o escoria formados, con la misma limitación que la etapa anterior, y
7. Difusión de los productos gaseosos a través de la película de tránsito alrededor de la partícula. Como en las etapas 5 y 6, esta etapa no aparece si no existen productos gaseosos.

Para que la reacción ocurra, estas etapas han de producirse en serie y si una de ellas es más lenta que las demás, la velocidad global del proceso será la de esa etapa, etapa que recibe el nombre de etapa controlante.

No obstante, en la mayoría de las reacciones sólido-gas los procesos en que una de las etapas es controlante son raros y más bien se trata de casos límites. La mayor parte está influenciada por más de una etapa e incluso estas cambian de importancia según avanza la reacción, varían la composición y la temperatura y se modifica el tamaño de partícula.

Cualquier reacción sólido-gas presenta aspectos diferentes a medida que avanza la reacción. De un momento al siguiente cambian las condiciones del sólido por lo que el fenómeno está continuamente en un estado transitorio.

En muchos casos se simplifica el tratamiento aceptando la hipótesis

de existencia temporal de un estado pseudoestacionario, lo que es solo admisible en situaciones extremas y da origen a soluciones siempre aproximadas.

En el estudio de las reacciones sólido-gas se han utilizado muchas de las ideas deducidas de las investigaciones sobre reacciones homogéneas. Paulatinamente se han ido modificando los conocimientos con resultados y observaciones de reacciones heterogéneas catalíticas, especialmente con catalizadores sólidos, e incluso con planteamientos derivados de operaciones básicas como absorción y adsorción.

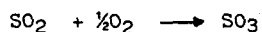
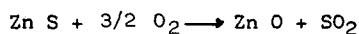
Durante las dos décadas de 1.950 a 1.970, la mayor parte de las investigaciones iban dirigidas al esclarecimiento de la etapa controlante de la reacción y a la determinación de la constante de velocidad y de la energía de activación. Un análisis más profundo de las discrepancias -hasta de  $10^4$  veces en la constante y con factores de 3 a 4 en la energía de activación- ha puesto de manifiesto la simultaneidad de varias etapas en el control de la reacción y la gran influencia de la estructura y propiedades del sólido y de las transferencias de componentes y de calor.

#### EQUILIBRIO, CARACTERIZACION DEL SOLIDO Y REACCION

Una consideración a recordar es el fenómeno de la irreversibilidad en reacciones en que intervienen sólidos. Excepto en sólidos ideales, no es posible reproducir el sólido inicial -con su estructura y defectos- invirtiendo el sentido de la reacción. Afortunadamente la mayor parte de las reacciones sólido-gas de interés son irreversibles y ello simplifica notablemente su estudio.

Por otra parte, la aplicación de la ley de las fases para obtener el número de variables independientes en un sistema dado puede ser difícil y complicada según sean las condiciones de reacción.

Así, la oxidación de ZnS puede dar lugar a las siguientes reacciones:



con lo que, si el número de especies químicas es seis, el de componentes es tres y, por tanto, con tres fases sólidas y una gaseosa, el sistema es monovariante.

Pero, si la oxidación se realiza con aire, el número de componentes es ahora cuatro y el sistema es bivariante. Podría pensarse que al estar oxígeno y nitrógeno en una relación dada en el aire había una restricción más, pero no es así porque el oxígeno pasa tanto a los sólidos como a los gases y no se puede establecer ninguna relación entre los átomos de oxígeno en el aire inicial y los distribuidos entre los sólidos y los gases formados.

Por otra parte, el sulfato de zinc se forma solamente a temperaturas bajas. Si se opera a temperaturas altas y con oxígeno puro, el número de especies es cinco y el de reaccionantes independientes dos, por lo que el número de componentes es tres. Como las fases son tres el sistema es bivariante.

Si la oxidación se hace con aire, o con cualquier otra mezcla binaria de oxígeno, al haber un componente más sin cambio en el número de restricciones, el sistema es entonces trivariante.

Un estudio termodinámico cuidadoso requiere, por tanto, la defini-



ción de las fases y componentes posibles en la zona de variables -presión, temperatura y composición- en que se pueda y deba mantenerse la reacción. Es igualmente necesario, previamente a cualquier estudio cinético, la predicción del equilibrio y de su variación con la temperatura a partir generalmente de correlaciones semiempíricas basadas en datos termoquímicos y espectroscópicos.

No es recomendable, como veremos más adelante, la extrapolación de los resultados a tiempos largos ya que los fenómenos transitorios pueden conducir en algunos casos a situaciones aparentes de equilibrio que no son sino estados de velocidad de reacción muy baja.

La caracterización del sólido es imprescindible para estudiar su comportamiento en una reacción química. No solo es preciso conocer su composición y características estructurales, sino también su modo de preparación y su historia y en el caso de productos naturales hay que asegurar la representatividad de la muestra estudiada mediante un método apropiado de muestreo.

Las técnicas experimentales más corrientes en la actualidad para la determinación de la composición química de los sólidos, además del análisis químico, se basan en la absorción atómica, espectroscopia de rayos X y de electrones Auger y microscopia electrónica de barrido.

El conocimiento de algunas propiedades físicas es esencial para la interpretación de los resultados experimentales. Algunas de ellas pueden ser obtenidas mediante su medición directa, mientras que otras requieren ciertas suposiciones o modelizaciones. Entre las primeras deben contarse las densidades real y aparente, el tamaño de partícula o la distribución de tamaños de grano y la porosidad o la distribución de tamaños de poro. De

los segundos son los más notables y necesarios la conductividad térmica y la difusividad.

Técnicas como el tamizado, la sedimentación, la permeametría, los diversos tipos de microscopía, la picnometría de mercurio y de helio dan información suficiente sobre los tamaños de las partículas involucradas, mientras que los diversos tipos de porosímetros y de aparatos medidores de la superficie la proporcionan sobre los poros de las partículas.

Las resistencias a la tracción, a la compresión y a la cizalla, así como a la abrasión son también importantes en cuanto al conocimiento de las partículas de sólido durante la reacción. Y debe recordarse que todo ello debe conocerse tanto para el sólido inicial como para los productos finales cuando son sólidos.

Los métodos experimentales que definen la composición química del sólido permiten a su vez conocer su estructura. Análogamente, las determinaciones de tamaño medio de poro y distribución de tamaños de poro dan información sobre la naturaleza y estado de la superficie.

Asimismo, de las determinaciones de densidad se puede juzgar sobre los valores de la porosidad abierta y cerrada y del conjunto de estos conocimientos el modelo más apropiado -cilíndrico, globular, de rendija, de cuello de botella- para describir la estructura interna de la partícula e igualmente del modelo que mejor representa la interacción entre poros -paralelos, convergentes, divergentes, al azar, etc.-

El progreso de la reacción puede seguirse mediante la determinación de alguna o algunas de las propiedades del sólido, por el cambio de las propiedades o composición del gas, cuando se produce, o por una combinación de ambos. El método más sencillo es el seguimiento del gas producido mediante

análisis químico, cromatografía, absorción en zonas particulares del espectro o cualquiera otra propiedad física.

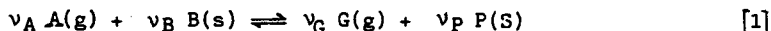
En todo caso, no solo es complementario, sino esencial para el conocimiento de la reacción el seguimiento del sólido mediante su análisis por cualquier procedimiento de los antes citados y la observación visual y microscópica . Las técnicas termogravimétricas y balanzas especiales dan una excelente información sobre el desarrollo de la reacción.

Sea cual fuere el procedimiento elegido para medir el progreso de la reacción, es necesario, en la obtención de los datos cinéticos, asegurarse de que la difusión exterior no está presente, es decir, no controlan ni la difusión de los reaccionantes hacia la partícula ni la de los productos gaseosos desde ésta hacia el exterior.

Para ello es necesario determinar, a temperatura constante, la velocidad lineal de gas por encima de la cual ya no se presentan efectos de difusión, (ver Fig. 1) o, a velocidad constante del gas, la temperatura por debajo de la cual predominan otras etapas distintas a la difusión en la película gaseosa que envuelve a la partícula (ver Fig. 2).

Otra forma de conocer que el efecto de la difusión externa es despreciable es suponer que el valor del número de Sherwood está por encima de un valor determinado (1) (2).

La reacción entre un sólido B y un gas A se puede expresar de forma general por



---

(1) Ishida, M y Wen, C.Y., A.I.Ch.E.J. 14 . 311 (1968)

(2) Sohn, H.Y. y Szekely, J., Can. J. Chem. Eng. 50 . 674 (1972)

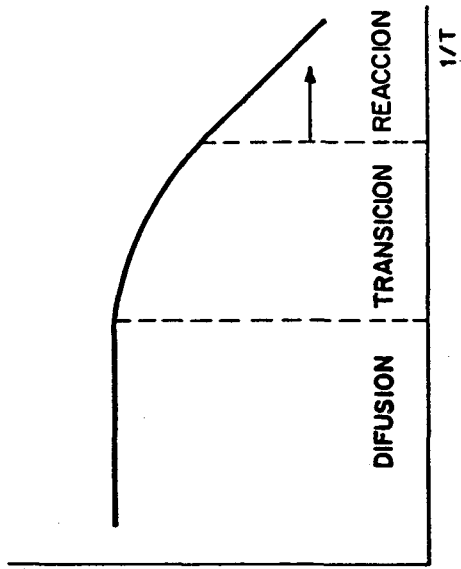


FIG. 2.

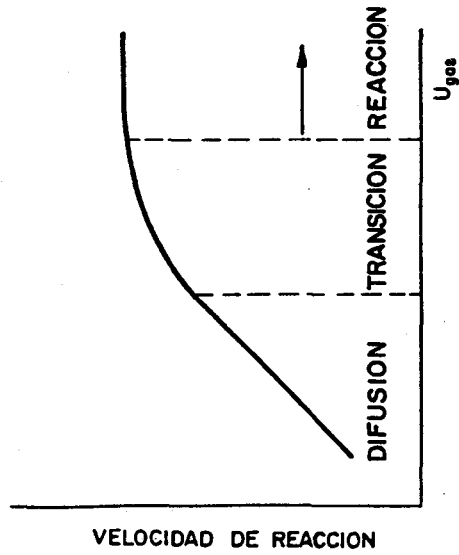
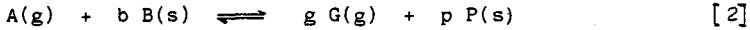


FIG. 1.

o bien



Puede ocurrir que

$g = 0$  , cuando solo se forma producto sólido

o que  $p = 0$  , cuando solo se forma producto gaseoso

Si  $v_A = 0$  , es decir, el sólido se descompone, puede ocurrir también que  $p = 0$  o que  $g = 0$

Como ha señalado Denbigh (3), no hay razón específicamente termodinámica para que la velocidad de reacción deba expresarse como una diferencia de dos términos. No obstante, por simplicidad se suele admitir en todos los tratamientos cinéticos aproximados. En las reacciones sólido-gas solo algunos casos parecen ser reversibles.

La cinética de la reacción se refiere normalmente al sólido expresándose corrientemente en función de su conversión con el tiempo,

$$(-r_B) = - \frac{d(1 - X_B)}{dt} \quad [3]$$

No obstante, hay aquí una diferencia esencial con las reacciones homogéneas. En estas últimas el orden de reacción está ligado con el mecanismo de acción de las moléculas y tiene una significación teórica. Incluso en algunas reacciones catalíticas, como en la desactivación de catalizadores, se puede utilizar el concepto de orden porque puede conducir a expresiones matemáticas sencillas y de aplicación directa a la práctica.

---

(3) Denbigh, K. The principles of chemical equilibrium. Cambridge Univ. Press, 1968.

En el caso de reacciones sólido-gas sería necesario asignar órdenes de reacción al sólido y al gas. Es evidente que ambos estarían relacionados entre sí y que sus valores se obtendrían de la interpretación de los datos experimentales que, como es normal en todos los estudios cinéticos, deben ser muy numerosos y abarcar el mayor intervalo posible de condiciones de reacción. Siguiendo estas ideas, podría expresarse la velocidad de reacción por

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k C_A^n}{1 - \epsilon_0} (1 - X_B)^m$$

pero  $m$  ha sido identificado por muchos como meramente un factor de forma, aunque otros sugieren que puede tratarse de un orden de reacción.

Levenspiel (4) es poco partidario del empleo del orden de reacción en los estudios de conversión de sólidos, llegando a decir que "no parece ser un concepto simplificador, que no clarifica nada y que es mejor evitar su uso".

El orden de reacción respecto al gas puede hallarse experimentalmente variando la presión parcial del gas todo lo más posible. La razón para ello es que, al principio, la reacción es controlada por la etapa química, pero, después, puede haber defectos difusionales internos, que pueden enmascarar el orden verdadero. No obstante, lo más corriente es suponer que la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de gas. Ello se debe, por una parte, a su sencillez y a la simplificación que esta suposición aporta y, por otra, a la dificultad de comprobar otras relaciones más precisas.

---

(4) Levenspiel, O. The Chemical Reactor Omnibook. Oregon State Univ. 1979

En muchos casos, a semejanza de lo que ocurre en las reacciones gaseosas catalizadas por sólidos, las moléculas del gas se quimiadsorben sobre el sólido y las moléculas o átomos del gas absorbido reaccionan con las moléculas del sólido. En estos casos, el modelo de reacción de primer orden respecto al gas no parece ser muy apropiado y por ello muchos investigadores han propuesto expresiones del tipo Langmuir-Hinshelwood para sustituirlo (5) (6) (7). Sin embargo, estas ecuaciones no son lineales respecto a la concentración del gas, su análisis es mucho más complicado y no hay muchos estudios experimentales confirmativos.

El empleo de ecuaciones de orden uno como aproximación puede introducir errores mucho mayores que en el caso de las reacciones heterogéneas catalíticas. Ello se debe a la diferencia de concentración que aparece cuando el gas se difunde a través de la capa de producto sólido formado, con lo que la concentración en la interfase reactiva es menor que en la fase gaseosa. El error será tanto mayor cuanto más cercanas estén las velocidades de reacción y de difusión.

En la mayor parte de los estudios realizados se supone que la reacción es irreversible. En pocos casos se consideran reacciones reversibles sólido-gas, lo que es justificable por las condiciones y tipos de las reacciones de mayor importancia práctica. Ulrichson y Mahoney (8) al estudiar la cloración de óxido magnésico emplean una ecuación cinética de primer orden en ambos sentidos para los gases y de orden cero para los sólidos. La reacción, cuya constante de equilibrio es conocida, permite explicar la cur-

---

(5) Sohn, H.Y. y Szekely, J. Chem. Eng. Sc. 28 . 1169 (1973)

(6) Gioia, F., Ing. Eng. Chem. (Fund). 10 (2) . 204 (1971)

(7) Chida, T. y Tadaki, T. Int. Chem. Eng. 22 . 503 (1982)

(8) Ulrichson, D.L. y Mahoney, D.J. Chem. Eng. Sc. 35 . 567 (1980)

va experimental de conversión-tiempo, si bien la conversión de equilibrio obtenida es más baja que la calculada, lo que se atribuye a la sinterización del sólido producido.

Es difícil obtener directamente el orden respecto al sólido y hay que hacerlo mediante ajuste de los datos cinéticos (9) (10) (11). La tendencia actual es a considerarlo como una consecuencia del modelo que mejor se ajusta a los resultados experimentales de conversión del sólido en función del tiempo. Según los modelos y según la etapa de la reacción se obtienen valores que van desde cero hasta valores altos, siendo corrientes órdenes fraccionarios. En algunos modelos el orden no es constante, sino que depende de la conversión e incluso de las propiedades del gas y del sólido de que se trate.

Mukaibo y Yamanaka (12), en la descomposición de carburo cálcico, han demostrado que la velocidad de reacción es independiente de la concentración de reaccionante sólido y Mantri y otros (13) han encontrado en la oxidación de sulfuro de zinc que la relación entre fracción descompuesta y tiempo es lineal, lo que indica que la cinética es de orden cero respecto al sólido.

Debe considerarse, finalmente, que todas las formas utilizadas para describir la cinética de la reacción en reacciones sólido-gas son empíricas y no tienen en cuenta las etapas de adsorción y a veces de desorción que puedan tener lugar.

- 
- (9) Jodra, L.G., Romero, A. y García-Ochoa, F., Ing. Quím. 12 (130) 65 (1980)
- (10) Jodra, L.G., Romero, A. y García-Ochoa, F., Ing. Quím. (131) 103 (1980)
- (11) Jodra, L.G., Romero, A. y García-Ochoa, F., Ing. Quím. (132) 79 (1980)
- (12) Mukaibo, T. y Yamanaka, Y., Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect.) 56 . 920 (1953)
- (13) Mantri, V.B., Gokarn, A.A. y Doraiswany., Chem. Eng. Sc. 31 . 779 (1976).



Sin embargo, como es corriente en estudios de catálisis, las reacciones sobre superficies sólidas están precedidas usualmente por la adsorción del gas en la superficie del sólido lo que da lugar a ecuaciones del modelo denominado Langmuir-Hinshelwood. La dificultad de separar ambas etapas hace que en las reacciones sólido-gas no catalíticas la quimiadsorción y la reacción química se hayan agrupado a efectos prácticos en una sola etapa.

#### TRANSFERENCIA DE MATERIA Y DE CALOR ENTRE PARTICULAS Y GAS

Para que la reacción tenga lugar, los reaccionantes gaseosos han de difundirse a través de la película gaseosa que rodea a la partícula sólida y después a través del sólido transformado -producto sólido- o residuos contenidos en el sólido reaccionante -cenizas o escorias-.

La transferencia de materia entre el gas y la partícula es conocida razonablemente bien. Operaciones físicas muy corrientes como la evaporación, el secado y la sublimación se basan igualmente en la difusión de los componentes a través de películas de tránsito. En gran número de casos prácticos, el empleo de un coeficiente de transferencia de materia y de una ecuación simplificada son suficientes. Así, la velocidad de transferencia del componente A por unidad de superficie puede expresarse por

$$N_A = k_{GA} (C_{AS} - C_A) \quad [4]$$

o mediante la relación más exacta

$$N_A = k_{GA} (C_{AS} - C_A) + x_{AS} (N_A + N_C) \quad [5]$$

en que se tiene en cuenta la difusión simultánea de un segundo componente y que se reduce a la anterior cuando hay contradifusión equimolecular, es decir, cuando  $N_A = -N_C$ .

El coeficiente de transferencia de materia puede ser hallado a partir de las ecuaciones rigurosas de la difusión por convección, pero es más normalmente estimado a partir de ecuaciones obtenidas mediante aplicación del análisis dimensional. En regímenes de convección forzada o natural, las ecuaciones son de los tipos

$$Sh = f (Re, Sc) \quad [6]$$

$$Sh = f' (Gr, Sc) \quad [7]$$

respectivamente, mientras que cuando ambos coinciden se tiene que

$$Sh = f'' (Re, Gr, Sc) \quad [8]$$

Una aplicación particularmente útil, si bien no demasiado precisa por su gran generalidad al estar basada en la similitud de las transferencias de materia, calor e impulso mecánico, es la utilización de la denominada correlación de las  $j$ , en que  $k_D$  puede ser obtenida a partir de datos de transmisión de calor o de pérdidas de presión por fricción.

En la mayor parte de las investigaciones cinéticas se prefiere, para evitar complicaciones innecesarias, trabajar en condiciones en que la difusión exterior sea poco importante. Para ello se requiere que la velocidad relativa entre gas y sólido sea superior a un valor dado que suele determinarse experimentalmente.

Para partículas esféricas, Ishida y Wen han demostrado que la resistencia de la transferencia de materia es despreciable cuando el índice de Sherwood modificado de la partícula de sólido,  $\frac{k_G R_o}{D_e}$ , es mayor que 100 (1). De manera análoga, Sohn y Szekely (2) estiman, para otras formas de la partícula, que el valor umbral es aproximadamente 30 para el valor del índice de Sherwood modificado

$$Sh' = \frac{k_G}{D_e} \left( \frac{F_p V_p}{S_p} \right) = Sh \frac{D}{D_e} \quad [9]$$

en que  $F_p$ , factor de forma, vale 1 para partículas laminares, 2 para cilíndricas y 3 para esféricas.

La forma en que tiene lugar la difusión de los reaccionantes gaseosos a través de los sólidos depende de la estructura del sólido y de la naturaleza de la reacción. Como es obvio, si el sólido es impermeable a los gases y los productos de la reacción son gaseosos no hay difusión en el interior del sólido.

Es más frecuente, sin embargo, el caso de sólidos porosos y de productos de reacción sólidos, en los que los gases reaccionantes han de difundirse a través del sólido inicial o del producto. En todos los casos, la difusión tiene lugar por el interior de los poros del sólido y este fenómeno es más complicado y menos conocido que la difusión a través de gases o de líquidos.

Lógicamente, la estructura del sólido ejerce un efecto notable sobre esta difusión. El cambio de la difusión no solo está regido por el gradiente de concentración, sino también por dicha estructura. Raramente este camino será, por tanto, recto, sino el resultado de un complejo sistema de cambios de dirección y de diámetro junto a intersecciones de todo tipo.

La existencia de un gradiente de presión en el interior del sólido como consecuencia de la resistencia a la difusión puede a su vez dar origen a grietas en el sólido y aún a la rotura de la partícula, a causa de la aliviación de tensiones que ello supone.

En general, la velocidad de la difusión en el sólido será menor que la difusión molecular y para el mismo gradiente de concentración o de presiones en muchas ocasiones será notablemente más baja. En todo caso, sin embargo, es difícil a priori el conocimiento cuantitativo y cualitativo de esta velocidad puesto que el volumen, superficie, sección, forma y dirección de los poros

deben ser estimados a partir de medidas que solo dan una descripción macroscópica aproximada de los valores medios.

La difusión en los poros varía desde la difusión molecular en los poros de diámetro grande hasta la difusión llamada de Knudsen en los poros pequeños. En estos últimos su radio es comparable al recorrido libre medio de las moléculas gaseosas, por lo que los choques de las moléculas con las paredes de los poros son más frecuentes que los choques de las moléculas entre sí.

Como en muchos casos la difusión en el interior de una partícula porosa puede ocurrir según ambos tipos, separada o simultáneamente, se prefiere en la práctica utilizar las leyes generales de la difusión gaseosa y aplicar correcciones basadas en la estructura del sólido y en el comportamiento según ambos tipos de difusión (14).

Las constantes de difusión molecular de moléculas iguales para las ecuaciones de difusión molecular son relativamente bien conocidas y pueden predecirse por diversas ecuaciones como las de Slattery y Bird y Chapman-Enskog entre otras muchas (15). La teoría de los gases permite calcular con ellas los casos más frecuentes de constantes de difusión de uno o dos componentes en disoluciones gaseosas.

La constante de la difusión tipo Knudsen viene dada por

$$D_K = \frac{4}{3} \left( \frac{8 R' T}{P M_A} \right)^{\frac{1}{2}} K_0 \quad |10|$$

en que  $K_0$  es un parámetro del sólido y  $P$  la presión del gas.

---

(14) Jodra, L.G., Romero, A. y García-Ochoa, F. *Afinidad*, 37 . 379 (1980)

(15) Bird, R.B., Steward, W.E. y Lightfoot, E.N., *Transport Phenomena*, Wiley, New York, 1960.

La constante de difusión a utilizar prácticamente, denominada constante de difusión efectiva, es una modificación de la constante de difusión molecular o una combinación de las dos constantes, molecular y de Knudsen. En ambos casos la constante de difusión efectiva tiene que dar en condiciones extremas, una u otra de las constantes de difusión, como se indica en las Figs. 3 y 4.

Las modificaciones de la constante de difusión molecular suelen contener un solo parámetro de estructura del sólido, la porosidad  $\epsilon$ ,

$$\frac{D_e}{D} = \epsilon^2 \quad (16) \quad [11]$$

$$\frac{D_e}{D} = \epsilon^{4/3} \quad (17) \quad [12]$$

$$\frac{D_e}{D} = \epsilon^{2-3} \quad (18) \quad [13]$$

o dos parámetros, la porosidad y la tortuosidad  $\tau'$ ,

$$\frac{D_e}{D} = \frac{\epsilon}{\tau'} \quad (19) \quad [14]$$

Las ecuaciones para  $D_e$  basadas en ambas difusiones parten generalmente de la expresión de Bossanquet

$$\frac{1}{D_e} = \frac{\tau'}{\epsilon} \left( \frac{1}{D} + \frac{1}{D_K} \right) \quad (20) \quad [15]$$

y suelen utilizarse para estructuras bidispersas como las que aparecen en

- 
- (16) Wakao, N. y Smith, J.M. Chem. Eng. Sc. 17 . 825 (1962)
  - (17) Millington, R.J. Science 130 . 100 (1959)
  - (18) Satterfield, C.N. Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis, MIT Press, Cambridge, Mass (1970)
  - (19) Mason, E.A., Malinauskas, A.P. y Evans, R.B., J. Chem. Phys. 46.3199 (1967)
  - (20) Sohn, H.Y. y Szekely, J. Chem. Eng. Sc. 29 . 630 (1974).

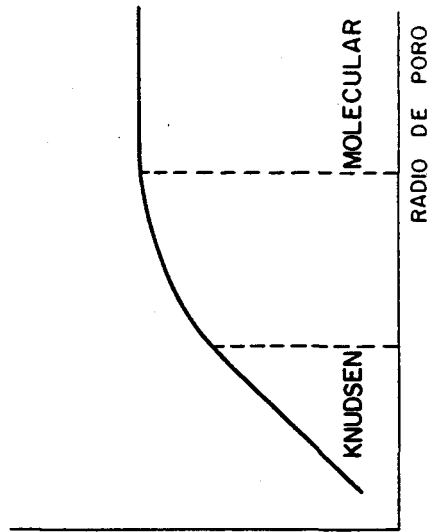


FIG. 4.

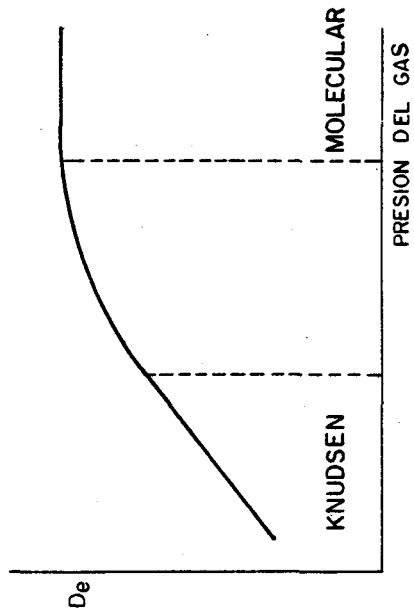


FIG. 3.

pastillas o agregados de partículas porosas (21). Otras ecuaciones dan resultados también igualmente satisfactorios (22).

Es evidente que, sea cual fuere la expresión a emplear, el sólido es distinto al principio que al final de una reacción gas-sólido, por lo que es necesario un valor medio de los dos sólidos, inicial y producto, o tener en cuenta los valores de cada uno en cada momento y lugar de la reacción. Esto último complica grandemente el cálculo y solo se emplea cuando los valores del sólido inicial y del producto son tan diferentes que el uso de un valor medio carece de sentido físico.

Cuando se desea disponer de valores reales de la constante de difusión efectiva pueden utilizarse métodos experimentales semejantes a los empleados en reacciones catalíticas. Celdas de difusión convenientemente adaptadas, tales como la de Wicke-Kellenbach, proporcionan valores adecuados. Es evidente que, al menos, deben obtenerse las constantes del sólido inicial y del producto.

A partir de lo conocido en un gran número de reacciones sólido-gas y en las reacciones gaseosas catalizadas por sólidos se supone que las reacciones sólido-gas transcurren mediante una etapa previa de quimiadsorción.

El equilibrio de adsorción viene expresado, según los casos, por las ecuaciones de Freundlich, Langmuir y Temkin, si bien todas ellas pueden obtenerse a partir de ecuaciones generales (23). La más empleada para las

---

(21) Johnson, M.L.L. y Stewart, W.E. J. Cat. 4 . 248 (1965)

(22) Jodra, L.G. García-Ochoa, F., Aracil, J. y García, E. Afinidad, 39 .  
7 (1982)

(23) Brunauer, S., Love, P.E. y Keenan, J.W. J.A.C.S. 64 . 751 (1942)

reacciones sólido-gas es la de Langmuir, a pesar de su carácter ideal por el que ha sido comparada a la ecuación de los gases perfectos. La ecuación de Temkin, algo más real, ya que supone que el calor de adsorción disminuye linealmente con la ocupación de la superficie, solo se cumple en algunos sistemas gas-sólido y en la mayor parte de los casos solo en el intervalo intermedio de ocupación.

La cinética de la quimiadsorción suele postularse, análogamente a la hipótesis de Hinshelwood en las reacciones catalíticas, mediante un modelo cinético basado en las ideas de Langmuir. En algunos casos, sin embargo, se utilizan ecuaciones como la de Elovich

$$\frac{d\theta}{dt} = a \exp\left(-\frac{\alpha \theta}{R' T}\right) \quad [16]$$

que se cumple razonablemente bien en muchos sistemas.

El mecanismo por el que transcurre la adsorción -centros activos involucrados, disociación o asociación, etc.- requiere un conocimiento muy completo de la reacción. El mecanismo puede variar con el tiempo de la misma forma que varían las fracciones de superficie ocupadas por reaccionantes y productos. Esta complicación tiende a favorecer el uso de ecuaciones basadas en modelos potenciales en que se supone la reacción irreversible y de orden uno respecto al gas. Solamente en algunos casos (24) se han considerado reacciones reversibles con órdenes diferentes a la unidad.

La complicación del uso de ecuaciones basadas en el modelo Langmuir-Hinshelwood no ha sido obstáculo para su empleo en algunas de las reacciones sólido-gas. Tales son entre otras la reducción de óxidos de hierro

---

(24) Szekely, J. y Sohn, H.Y., Trans. Inst. Mining Met. 82 c . 92 (1973).



con hidrógeno (25) y la reacción de carbón con gases diversos (26). Sohn y Szekely han empleado la forma más sencilla de la ecuación de Langmuir para la velocidad de reacción (5) y Chida y Tadaki (7) han comparado varias expresiones mediante el modelo de núcleo decreciente hallando que ciertos tipos pueden ser relativamente semejantes a ecuaciones potenciales sencillas, mientras que alguna puede dar lugar a estados estacionarios múltiples.

Aunque la energía requerida para las reacciones químicas puede ser aportada de diversas formas, la más corriente es la energía calorífica. Según el valor y signo del calor de reacción y la reversibilidad de la reacción así hay que definir las condiciones de trabajo y la aportación o extracción de calor.

Como es bien sabido, la temperatura, definidora del nivel energético de las moléculas reaccionantes, es la variable más importante a considerar en la cinética de las reacciones químicas. De la misma forma, el nivel de temperatura influye no solo en el equilibrio de la reacción, sino también en los mecanismos de transmisión del calor desde o hacia el lugar de la reacción.

En un sistema partícula-gas la transmisión de calor tiene lugar por conducción y convección. Solamente a temperaturas relativamente altas la radiación interviene. La conducción en el sólido cambia desde el momento inicial de la reacción hasta la conversión total, dependiendo de las propiedades térmicas del reaccionante sólido y del producto, ya que el transporte calorífico por el gas suele ser mucho menor que el aportado o extraído por

---

(25) McKewan, W.M. Trans. Met. Soc. AIME 224 . 387 (1962)

(26) Walker, Jr. P.L., Rusinko Jr. F. y Austin, L.G. Adv. Cat. 11 . 133 (1959)

conducción en la partícula.

En el caso de sólidos porosos, la conducción se hace a través de las dos fases sólido y gas, por lo que es preciso definir una conductividad térmica efectiva que tendrá valores entre las del sólido y del gas. Por la dificultad de evaluación de las contribuciones respectivas es preferible la determinación experimental.

La salida o entrada de calor en la partícula tiene lugar por convección y el flujo de calor viene expresado por

$$q = h (T_s - T) \quad [17]$$

En lechos de partículas la transmisión de calor está ligada con el flujo del gas, con el posible movimiento del sólido y con la aportación o extracción del calor.

Dada la similitud entre difusión y convección para la predicción del coeficiente de convección se usan ecuaciones análogas. Así, para la convección forzada

$$Nu = \psi (Re, Pr) \quad [18]$$

y para la convección natural

$$Nu = \psi (Gr, Pr) \quad [19]$$

Los números de Nu y Pr sustituyen aquí a los Sh y Sc de la difusión.

Las correlaciones empleadas en la difusión, j y similares, pueden ser también aquí usadas y en muchos casos con mayor fiabilidad por la mayor abundancia de datos de transmisión de calor.

Otras formas de establecer correlaciones válidas se basan en combinaciones de conducciones y convecciones del sólido y del gas en serie y en paralelo. Ha dado también buenos resultados la división de la conductividad térmica efectiva en dos componentes: uno, estático, que resume todas las contribuciones a la conducción, y otro, dinámico, asociado a la convección (27) (28).

En lechos fijos y móviles, las reacciones sólido-gas pueden considerarse esquemáticamente como el avance de un frente de reacción en la dirección y sentido del flujo del gas y en dicho avance y en la forma del frente la difusión radial del calor puede jugar un papel muy importante en reactores calentados o enfriados a través de las paredes exteriores. En estos casos deberán predecirse o determinarse experimentalmente los componentes axial o radial de la conductividad térmica efectiva.

---

(27) Jodra, L.G., Romero, A. y García-Ochoa, F. Anales 75 . 660 (1979)

(28) Jodra, L.G., García-Ochoa, F. Aracil, J. y García Calvo, E. Anales 79 . 236 (1983)

## MODELOS DE REACCION

### Generalidades

Como es normal en todos los tratamientos idealizados, es preciso primero definir un modelo conceptual que dé una descripción aceptable desde el punto de vista fenomenológico. A base de este modelo se establece su descripción cuantitativa definiendo las relaciones entre las variables del sistema por medio de ecuaciones basadas en los balances de materia y energía y en las velocidades de transferencia y de reacción. Cuando este sistema de ecuaciones es de tipo diferencial, las condiciones de contorno permitirán su resolución por cualquiera de los métodos posibles, pero sin olvidar que los métodos de cálculo empleados nunca mejorarán la calidad del modelo físico conceptual empleado.

En el caso de las reacciones sólido-gas, el problema suele simplificarse al estudio del comportamiento de una partícula aislada que generalmente tiene una forma geométrica bien definida. El paso a otras formas de partícula y la aplicación a mezclas de partículas de tamaños y formas diferentes plantean situaciones y tratamientos muy interesantes que no serán aquí considerados.

El modelo mediante el cual se interpretaron inicialmente muchas reacciones sólido-gas estaba basado en el tratamiento de Hinshelwood de las reacciones catalíticas heterogéneas y servía para aquellos casos en que las difusiones a través de la película gaseosa y a través del sólido eran extremadamente rápidas. El mecanismo controlante era así la reacción química y por medio de la ecuación de Langmuir, al suponerse que el gas se adsorbe sobre la superficie del sólido, se podían obtener ecuaciones cinéticas que describieran el fenómeno. Sin embargo, el gran número de constantes

necesarias para el ajuste de los datos experimentales, número que depende del mecanismo supuesto, quita significación física a estas constantes y, en general, a las magnitudes derivadas del mecanismo seleccionado. El procedimiento sirve únicamente para justificar una ecuación empírica, solo se cumple en el intervalo de variables cubierto por la experimentación y no da información adicional sobre la reacción. Por ello y porque se limita a un número muy pequeño de casos particulares este modelo ha quedado en desuso.

La reacción inicial entre una partícula y un gas puede tener lugar en la superficie -caso de partículas no porosas- o en el interior de los poros. Ello da lugar a los dos tipos extremos de modelos de reacción que suelen denominarse de interfase bien definida o de núcleo decreciente y de reacción en volumen o de conversión uniforme. El primero se caracteriza por la existencia de una superficie bien definida, frente de reacción, que separa la capa de producto, escoria o ceniza formados en la reacción de la capa interior sin reaccionar o núcleo. El segundo supone que la reacción tiene lugar simultáneamente en toda la partícula, por lo que la distribución del producto de la reacción es homogénea en todo momento.

Estos dos modelos son modelos ideales que suponen formas geométricas dadas para todas las partículas, estructuras regulares sin defectos y constancia de todas las propiedades físicas. No tienen en cuenta por tanto, la distribución de tamaños de poro en las partículas, ni los efectos de la reacción o de la temperatura sobre la estructura, ni la existencia de zonas o puntos preferentes para la reacción. No obstante, han servido como base de los innumerables modelos enunciados y para poder disponer de ideas generales sobre el desarrollo de este tipo de reacciones.

Se ha comprobado experimentalmente que estos dos modelos se cumplen en gran número de reacciones. El modelo de núcleo decreciente es,

con gran diferencia, el que con más frecuencia se presenta en reacciones sólido-gas y constituye la base interpretativa de muchos de los modelos más reales.

Durante mucho tiempo, estos modelos, en conjunción con las ideas básicas de las reacciones catalíticas heterogeneas, han intentado proporcionar una explicación satisfactoria de estas reacciones y de sus características más destacadas. Se utilizaba para ello la postulación de las diversas etapas involucradas, se admitía la existencia de un paso controlante y se aplicaba la hipótesis del estado cuasi-estacionario. Así en el modelo del núcleo decreciente las etapas a considerar eran la difusión del gas a través de la capa de tránsito, la difusión a través del compuesto formado y la reacción química. En el modelo de conversión uniforme las etapas eran solamente de difusión en la interfase y la reacción química, ya que la difusión en el sólido tenía lugar fácilmente.

Al admitir una sola etapa como controlante, las restantes no suponían resistencia apreciable por lo que el tratamiento matemático se simplificaba.

Ninguno de estos modelos permitía explicar algunos hechos reales, tales como la coexistencia de varias etapas en la reacción y los cambios en el peso relativo de estas etapas con el desarrollo de la reacción. No daba tampoco explicación a que algunas reacciones presentaran comportamientos diferentes para distintos tamaños de partículas, a que la transformación del sólido no fuera completa en algunos casos y a que aparecieran curvas sigmoideas al describir la conversión del sólido en función del tiempo.

Es evidente entonces que el enfoque anterior no da resultados suficientes. Por ejemplo, es posible observar que en determinadas condiciones una reacción puede ajustarse a un modelo y en otras a otro e incluso

a un modelo entre ambos en condiciones intermedias. Así, Weisz y Goodwin (29), al estudiar la regeneración de catalizadores envenenados con carbón, observaron que a altas temperaturas la reacción se caracterizaba por el modelo de núcleo decreciente, a temperaturas más bajas por el modelo homogéneo y a temperatura intermedia por un modelo entre ambos.

El modelo ideal debe dar respuesta a todos los casos que pueden presentarse en todos los tipos de reacción. Ha de explicar los casos extremos de etapas controlantes y los cambios de mecanismo con las condiciones de reacción o con los cambios de reaccionantes. Debe servir para todo tipo de sólidos y gases, sean cuales fueren los productos de reacción, y debe tener en cuenta los cambios de propiedades durante el transcurso de la reacción.

Para hallar el modelo más apropiado hay que hacer uso de toda la información disponible desde la química de la reacción hasta el examen físico de la partícula o pastilla. Los datos más interesantes para un correcto juicio son la porosidad inicial y la variación de la porosidad con la conversión, el tipo de producto formado en cuanto a sus propiedades estructurales y el examen microscópico de las partículas a distintos tiempos de reacción.

#### Modelo de núcleo decreciente

Este modelo, enunciado explícitamente por vez primera por Yagi y

---

(29) Weisz, P.B. y Goodwin, R.D., J. Cat. 2 . 397 (1963)

Kunii (30), es el más utilizado para describir reacciones gas-sólido. Se aplica normalmente a sólidos poco porosos en los que la reacción procede desde el exterior.

Cuando los productos de reacción son volátiles y no hay residuos en el sólido inicial, el tamaño de la partícula disminuye con el progreso de la reacción y solamente pueden considerarse dos tipos de procesos: la difusión a través de la película gaseosa y la propia reacción química.

Si hay productos sólidos o residuos del sólido inicial aparece entonces un tercer proceso que es la difusión del gas a través de este sólido para poder acceder a la superficie de reacción.

En el caso más general, para estos procesos, que ocurren en serie, se pueden definir tres resistencias:

$$\text{Difusión gaseosa} \quad - \quad \frac{1}{S_{\text{ext}}} \quad \frac{dN_A}{dt} = k_G (C_{AG} - C_{AS}) \quad [20]$$

$$\text{Difusión en producto} \quad - \quad \frac{1}{S} \quad \frac{dN_A}{dt} = D_e \quad \frac{dC_A}{dr} \quad [21]$$

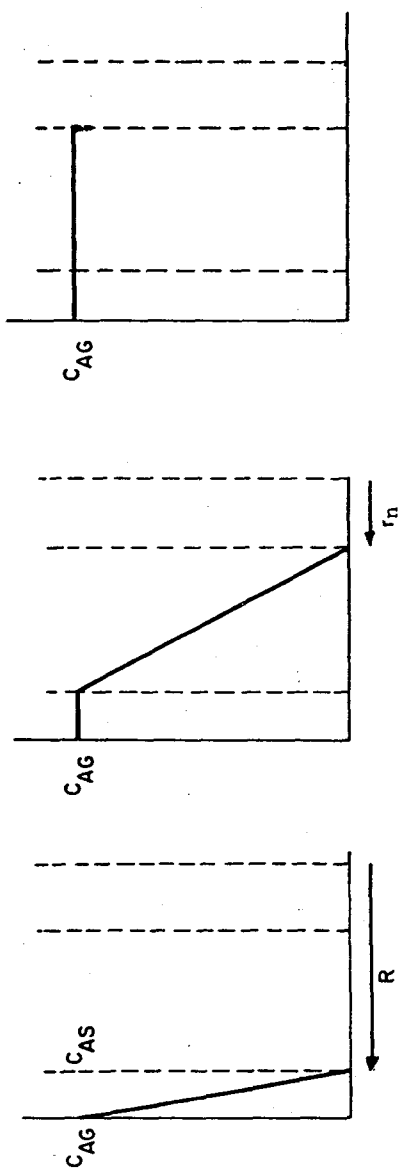
$$\text{Reacción química} \quad - \quad \frac{1}{S_n} \quad \frac{dN_A}{dt} = k C_{An} \quad [22]$$

en que  $S_{\text{ext}}$ ,  $S$  y  $S_n$  son las superficies exterior de la partícula, de la zona del sólido entre el núcleo y el exterior y del núcleo (Fig. 5).

La resolución de estas ecuaciones para partículas esféricas de tamaño constante y condiciones isotermas suponiendo una reacción  $A(g)+bB(s) \rightarrow pP(s)$ , admitiendo que una de las tres etapas es controlante y designado por  $\tau$  al tiempo necesario para la conversión completa de la partícula viene dada por las ecuaciones siguientes:

(30) Yagi, S. y Kunii, D., 5<sup>th</sup> Symposium (Int.) on Combustion, Reinhold N.Y. 1955, pág. 231.





(a) PELICULA GASEOSA

(b) PRODUCTO

(c) REACCION QUIMICA

FIG. 5.-PERFILES SIMPLIFICADOS DE CONCENTRACION DEL GAS SEGUN LA RESISTENCIA CONTROLANTE.

$$\frac{t}{\tau} = X_B = 1 - \left(\frac{r_n}{R}\right)^3 \quad \text{en que} \quad \tau = \frac{\rho_B R}{3b k_G C_{AG}} \quad [23]$$

$$= 1 - 3(1-X_B)^{2/3} + 2(1-X_B) \quad \tau = \frac{\rho_B R^2}{6b D_e C_{AG}} \quad [24]$$

$$= 1 - (1-X_B)^{1/3} \quad \tau = \frac{\rho_B R}{b k C_{AG}} \quad [25]$$

según controle la difusión gaseosa, la difusión en el producto y la reacción química, respectivamente.

Estos resultados permiten separar el comportamiento de la resistencia de la difusión gaseosa como etapa predominante frente a la que oponen la difusión en el producto y la reacción química, pero no entre estas dos últimas cuyo comportamiento, según este modelo, es similar.

Para distinguir entre estas es preciso disponer de información sobre partículas de tamaños diferentes y comparar la variación de los tiempos de reacción completa de las partículas con dichos tamaños. En la reacción química como etapa controlante debe aparecer una relación lineal, mientras que cuando la resistencia más importante es la de difusión en el producto o en la ceniza el tiempo varía con el cuadrado del radio de la partícula.

Para partículas de tamaño decreciente, la difusión exterior y su control, por tanto, de la reacción global depende mucho del movimiento relativo de la partícula y el gas. Para índices de Reynolds elevados,  $\tau$  varía con la potencia 1,5 del radio, mientras que a valores bajos lo hace con el cuadrado. Como, al igual que con partículas de tamaño constante, si controla la reacción química  $\tau$  varía linealmente con el radio, a veces es difícil valorar la significación de los datos experimentales.

El mayor número de las reacciones estudiadas presenta un comportamiento ligado al de una mayor resistencia en el sólido formado. Esto es a veces

fácilmente previsible por la mera observación de las propiedades físicas del producto, especialmente de su densidad y estructura. En muchos casos, sin embargo, al comienzo de la reacción los otros mecanismos pueden tener más importancia ya que el espesor entonces de la capa de sólido formado es muy pequeño. A veces también se observa un fenómeno semejante cuando se estudia el efecto del tamaño de partícula; las partículas grandes siguen un mecanismo de difusión en el sólido controlante mientras que las partículas de pequeño diámetro se comportan como si la etapa controlante fuera la reacción química (31)

Puede definirse, al igual que en las reacciones catalíticas, un factor de efectividad que equivale a la fracción de la resistencia total debida a la reacción química y que es función de un grupo semejante a lo que allí se denominaba el módulo de Thiele y tiene propiedades y aplicaciones análogas.

En general, la conversión de la partícula viene determinada por más de una resistencia. Si se incluyen las tres etapas posibles, la velocidad de reacción vendrá dada por

$$-\frac{1}{\text{Sext}} \frac{dN_A}{dt} = \left[ \frac{1}{\frac{1}{k_G} + \frac{R(R-r_n)}{r_n D_e} + \frac{R^2}{r_n^2 k}} \right] C_{AG} \quad [26]$$

Shen y Smith (32) han dado soluciones generales que se convierten en las anteriores [23] [24] [25] cuando una o más resistencias son despreciables.

(31) Mulcahy, M.F.R. y Smith, I.N. Rev. Pure & Applied Chem. 19 . 81 (1969)

(32) Shen, J. y Smith, J.M., Ind. Eng. Chem. (Fund), 4 . 293 (1965)

La intervención de las diversas etapas controlantes ha hecho que se siga en la predicción del tiempo necesario para alcanzar una cierta conversión el criterio propuesto por Sohn (33), según el cual dicho tiempo viene expresado por la suma de los tiempos necesarios para obtener esa conversión en el caso de controlar todas y cada una de las etapas posibles.

Así, en el caso de partículas de tamaño decreciente

$$t_{\text{total}} = t_{\text{gas}} + t_{\text{reacción}} \quad [27]$$

y para partículas de tamaño constante

$$t_{\text{total}} = t_{\text{gas}} + t_{\text{sólido}} + t_{\text{reacción}} \quad [28]$$

Para el caso de conversiones completas, se tendría análogamente

$$\tau_{\text{total}} = \tau_{\text{gas}} + \tau_{\text{reacción}} \quad [29]$$

y

$$\tau_{\text{total}} = \tau_{\text{gas}} + \tau_{\text{sólido}} + \tau_{\text{reacción}} \quad [30]$$

En el desarrollo de estas ideas se ha considerado siempre que la partícula y el gas tienen siempre la misma temperatura, lo que depende evidentemente de los valores del calor de reacción, de las conductividades y capacidades caloríficas del sólido y del gas, especialmente del primero, y del movimiento relativo de ambos. Cuando la reacción no tenga valores elevados del calor de reacción, la conductividad calorífica del sólido sea alta y su capacidad calorífica baja, se darán las circunstancias más favorables para que no haya grandes diferencias de temperatura y todo lo anterior sea aplicable. Por el contrario, habrán de aceptarse con reservas las interpre-

---

(33) Sohn, H.Y. Met. Trans. 9 B . 89 (1978)

taciones de reacciones de alto calor de reacción y sólidos poco conductores del calor.

El modelo es también simplificativo desde el punto de vista del empleo de una ecuación de primer orden para la etapa de reacción química. A diferencia de lo que ocurre en la catálisis heterogénea en que el factor de efectividad varía relativamente poco con el orden de reacción, si la etapa de reacción química es de orden distinto a la unidad los errores pueden ser considerables.

En condiciones no isotérmicas, el problema ha sido examinado por Luss y Amundson (34) cuando controla la difusión en el sólido. En el caso de reacciones exotérmicas, el de mayor importancia e interés, la temperatura de la partícula, mayor que la del gas, tiende a aumentar la velocidad de reacción, pero puede producir efectos perjudiciales sobre el sólido e inestabilidades en la reacción. Por el contrario, en reacciones endotérmicas la operación es siempre estable y no hay efectos perjudiciales sobre la partícula.

Los principales resultados están representados en la Fig. 6 en que

$$\eta = \left( \frac{S_p}{F_p V_p} \right) r, \text{ siendo } F_p = \begin{array}{l} 1 \text{ para láminas} \\ 2 \text{ para cilindros} \\ 3 \text{ para esferas} \end{array}$$

$$\eta_n = \left( \frac{S_p}{F_p V_p} \right) r_n \text{ y } \mu = \left[ \frac{h (T_s - T_o)}{b(-\Delta H)_B D_e C_{AG}} \right] \left( \frac{F_p V_p}{S_p} \right)$$

Como puede verse, los perfiles de temperatura cambian grandemente

(34) Luss, D. y Amundson, N.R., A.I.Ch.E.J. 15 . 194 (1969)

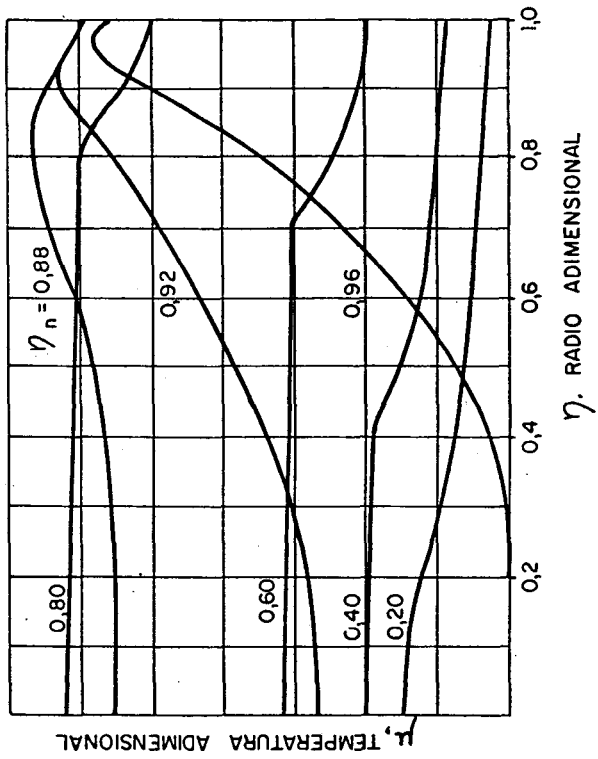


FIG. 6.

con la conversión de la partícula, así como las temperaturas máximas. Inicialmente, es decir, para altos valores de  $\eta_n$  se produce una gran diferencia de temperatura entre el centro de la partícula y el gas. A medida que el frente de reacción avanza hacia el interior la temperatura se eleva en toda la partícula y la temperatura máxima se eleva algo y se mueve hacia el exterior. Cuando, por la disminución de la velocidad de reacción, se reduce la cantidad de calor generado, la temperatura máxima disminuye y la temperatura de la partícula se aproxima a la del gas.

Los valores máximos de temperatura pueden condicionar determinadas transformaciones en el sólido, por ejemplo, sinterización, que en muchos casos impedirían el progreso posterior de la reacción. En función de las propiedades térmicas del sólido y del gas se ha comprobado que para valores bajos del índice de Nusselt o lo que es físicamente equivalente, para sólidos de elevada conductividad calorífica, la temperatura del sólido es muy semejante a la del gas y la diferencia máxima de temperaturas casi constante.

Si se supone entonces que el índice de Nusselt tiende a cero, se simplifica el tratamiento de los balances de calor y de materia y puede demostrarse (35) que, para valores bajos de la constante de difusión efectiva, pueden alcanzarse diferencias de temperatura notables y ello con independencia de la forma de las partículas. Cuando la constante de difusión efectiva presenta valores elevados, las temperaturas del gas y del sólido son semejantes, pero en cambio dependen de la forma de las partículas.

El modelo de núcleo decreciente ha sido perfeccionado para tener en cuenta numerosos efectos de variables no consideradas. Tales son, entre otras, las siguientes:

---

(35) Sohn, H.Y. A.I.Ch.E.J. 19 . 191 (1973); 20 . 416 (1974)

1. Efecto del flujo global en la difusión gaseosa. Para tener en cuenta los tipos especiales de difusión que puedan presentarse y especialmente para considerar el cambio de volumen en la fase gaseosa como consecuencia de la desaparición o formación de productos gaseosos. Este efecto puede ser importante y aumenta a medida que la resistencia a la difusión en el producto sólido tiene una mayor significación en la velocidad global de reacción. Por el contrario, cuando la reacción química controla, el cambio de volumen no afecta a la velocidad global (36). Sohn y Sohn (37) han propuesto correcciones basadas en el incremento de número de moles de la reacción para corregir el tiempo necesario para conseguir una conversión dada cuando la reacción química es muy rápida en comparación con la difusión del sólido. Las desviaciones son tanto mayores cuanto mayor es el número de moles de gases producidos por mol de gases reaccionantes, ya que obviamente el gas saliente obstaculiza la difusión del gas que entra. Para valores bajos de este número, la velocidad global de reacción es mayor que con contradifusión equimolecular. En todo caso, la regla de los tiempos aditivos da un conservadurismo aceptable para casos dudosos.
2. Existencia de un gradiente de presión en el sólido. Cuando la difusión tipo Knudsen controla o predomina sobre la difusión molecular del reaccionante gaseoso, el gradiente radial de presión hace variar el coeficiente de difusión efectiva y, por tanto, la velocidad global del proceso. El efecto ha sido estudiado por Deb Roy y Abra-

---

(36) Beveridge, G.S.G. y Goldie, P.J. Chem. Eng. Sc. 23 . 912 (1968)

(37) Sohn, H.Y. y Sohn, H.J. Ind. Eng. Chem., (Proc. Res. Dev.) 19 . 242 (1980)



ham (38) y por Turkdogan (39).

3. Reacciones no de primer orden irreversibles. Muchos investigadores han encontrado comportamientos diferentes del tenido en cuenta en este modelo. Ordenes fraccionarios de reacción han sido hallados por Cannon y Denbigh (40) en la reacción entre sulfuro de zinc y oxígeno y por Chu y Rahmel (41) en la reacción entre  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e hidrógeno. Las ecuaciones diferenciales correspondientes a las velocidades globales en esos casos han sido integradas numéricamente por Sohn y Szekely (2) y por Ramachandran (42). Un orden cero ha sido hallado por Simonsson (43) para la reacción entre fluoruro amónico y carbonato cálcico y combinaciones de órdenes uno y cero por Kam (44) en la oxidación de carbón. Incluso se han propuesto expresiones basadas en el modelo Langmuir-Hinshelwood para reacciones cinéticas catalíticas cuando es intensa la adsorción del gas reactante sobre el sólido (25) (45) (46).

Chida y Tadaki (7) han comparado varios tipos de ecuaciones de tipo Langmuir para describir la reacción química en el modelo de núcleo decreciente y han hallado que en algún caso ello conduce a mayores resistencias difusionales y en otros a posibles fenómenos de inestabilidad.

4. Reacciones con gran calor de reacción. El problema es en este caso la falta de validez del modelo isotérmico. La principal dificultad

- 
- (38) Deb Roy, T. y Abraham, K.P. Met. Trans. 5 . 349 (1974)  
(39) Turkdogan, E.T., Olsson, R.G., Wriedt, H.A. y Darken, L.S. Trans. AIME 254 . 9 (1973)  
(40) Cannon, K.J. y Denbigh, K.G. Chem. Eng. Sc. 6 . 145 (1957)  
(41) Chu, W.F. y Rahmel, A. Met. Trans. 10 B . 401 (1979)  
(42) Ramachandran, P.A., Can. Eng. J. 23 . 223 (1982)  
(43) Simonsson, D. Ind. Eng. Chem. (Proc. Res. Dev.) 18 . 288 (1979)  
(44) Kam, A.Y., Hixson, A.N. y Perlmutter, D.D., Chem. Eng. Sc. 31.815 (1976)  
(45) Mckewan, W.M. Trans. AIME 221 . 140 (1961)  
(46) Hatcher Jr, W.J., Viville, L. Froment, G.F. Ind. Eng. Chem. (Proc. Res. Dev.) 17 . 491 (1978).

estriba en que la aproximación de estado pseudoestacionario que es válida para la transferencia de materia es inaplicable a la transmisión de calor. Es preciso, en consecuencia, establecer un balance transitorio de calor en la partícula del sólido y obtener las distribuciones de temperatura a lo largo del tiempo, tal como se ha indicado anteriormente. Con diversas soluciones aproximadas han tratado esta cuestión Carberry (47) y Luss y Amundson (34).

La aplicación al importante problema de la regeneración de catalizadores envenenados con carbono ha sido realizada por Shettigar y Hughes (48) y por Rehmat y Saxena (49).

5. Cambios estructurales en el sólido producido por la reacción química. Los efectos de la reacción química por la acción directa de la transformación química y por la indirecta del aumento local de temperatura se traducen en cambios de tamaño y propiedades físicas de la partícula. Shen y Smith (32) y Rehmat y Saxena (49) (50) han propuesto modificaciones del modelo general para tener en cuenta estos cambios. Ishida y Wen (1) proponen el uso de un factor de efectividad semejante al empleado en las reacciones catalíticas, pero con la diferencia de que el propuesto varía con el tiempo. Evans (51), al estudiar el efecto de la sinterización, propone modificar la constante de difusión efectiva mediante el empleo de un tiempo característico de sinterización definido a partir de la energía de activación.

- 
- (47) Carberry, J.J. A.I.Ch.E.J., 7 . 350 (1961)  
(48) Shettigar, U.R. y Hughes, R., Chem. Eng. J., 3 . 93 (1972)  
(49) Rehmat, A. y Saxena, S.C., Ind. Eng. Chem. (Proc. Res. Dev.) 19 . 223 (1980)  
(50) Rehmat, A. y Saxena, S.C., Ind. Eng. Chem. (Proc. Res. Dev.) 16 . 502 (1977)  
(51) Evans, J.W., Szekely, J., Ray, W.H. y Chaung, Y.K., Chem. Eng. Sc. 28 . 683 (1973)

## Modelo de reacción en volumen

El segundo modelo de reacciones sólido-gas es el modelo de reacción en volumen. En él el gas reaccionante entra fácilmente en todos los poros y la reacción química y la difusión en el sólido tienen lugar simultáneamente.

Cuando se trata de reacciones instantáneas o muy rápidas puede hablarse de frente de reacción, pero lo corriente es que haya una zona de reacción, cuya anchura depende primariamente de la porosidad del sólido y de la velocidad de reacción. Cuanto más lenta es la reacción y cuanto menor es la porosidad, tanto mayor será la anchura de la zona.

Al igual que en el modelo de núcleo decreciente hay también dos tipos extremos de reacción: la gasificación de la partícula y la conservación de su tamaño. En todos los casos posibles las etapas que tienen lugar son la difusión a través de la película de tránsito gaseosa, la difusión en el sólido y la reacción química.

La diferencia esencial en cuanto a estas etapas entre este modelo y el de núcleo decreciente estriba en el orden con que tienen lugar. En el modelo de núcleo decreciente las tres ocurren en serie, mientras que aquí las dos últimas -reacción química y difusión en el sólido- se presentan en paralelo y a su vez en serie respecto a la difusión gaseosa.

Esto evidentemente complica más el tratamiento, da origen a un número grande de situaciones y es, en general, más difícil de aplicar. La distinta variación con la temperatura de la reacción química y de la difusión permite distinguir la existencia de regímenes diferentes según sea el nivel de temperatura.

Consideremos primeramente una reacción de gasificación.

En un sólido razonablemente poroso, como el que preconiza este modelo, a temperatura baja el gas puede penetrar profundamente en el sólido sin reaccionar con éste. Ello significa que la concentración, o presión, del gas es, dentro del sólido, aproximadamente igual a la que tiene en la fase gaseosa. Controla entonces la reacción química y todos los parámetros cinéticos que se determinen en esas condiciones -constante de velocidad de reacción, energía de activación- serán los de la reacción química. Corolarios de este comportamiento son que la velocidad de reacción será independiente del tamaño de la partícula, que la reacción será uniforme en todo el sólido y que el tamaño de la partícula será constante durante la reacción.

Al aumentar la temperatura, las moléculas de gas penetran menos en el sólido y la reacción tiende a producirse en una zona próxima a la superficie, porque la velocidad de reacción ha aumentado más que la velocidad de difusión del gas. De hecho, la velocidad global ha aumentado y controla tanto la difusión en los poros como la reacción química. En estas circunstancias, el orden de reacción y la energía de activación que pueden hallarse experimentalmente no serán ya verdaderos, el tamaño de partícula tenderá a disminuir con el tiempo y habrá un núcleo central sin convertir casi hasta el final de la reacción.

Finalmente, a temperaturas muy altas la reacción tiene lugar solamente en la superficie de la partícula. Todas las moléculas que atraviesan la película de tránsito reaccionarán en la superficie. La energía de activación es baja, prácticamente la de la difusión, y las pseudoecuaciones cinéticas que parecen describir el fenómeno son de orden uno puesto que lo que definen es una difusión.

Como es evidente, hay una transición entre estos regímenes y será necesario conocer para cada sistema reaccionante los intervalos de temperatura en que se presentan.

Los conceptos básicos de este modelo fueron expuestos por Ausman y Watson (52) y desarrollados por Ishida y Wen (1). El modelo responde a las observaciones experimentales sobre la existencia de una zona de reacción (53), y no de un claro y definido frente de reacción y explica el cambio de un control de la reacción a otros difusional en diferentes intervalos de temperatura (54). Incluso en algunos casos (29) este modelo puede explicar a ciertas temperaturas lo que el modelo de núcleo decreciente limita a otras. De hecho, ni este modelo ni el de núcleo decreciente explican suficientemente las reacciones sólido-gas, sino que son extremos ideales y la mayoría de casos siguen un modelo intermedio.

En el caso más general es preciso establecer ecuaciones para la transferencia de materia, para la transmisión de calor y para la velocidad de reacción.

La ecuación de velocidad de reacción será, en términos generales, del tipo  $(-R_A) = k C_A^m C_B^n$  en que A es el gas y B el sólido reaccionante en la reacción  $A + bB \rightarrow$ .

Si se emplea  $a = \frac{C_A}{C_{AG}}$  y  $b' = \frac{C_B}{C_{Bo}}$ , las ecuaciones de los balances serán, para una partícula esférica,

$$v^2 a = \Omega \Phi^2 \exp. \left[ \gamma \left( 1 - \frac{1}{\theta} \right) \right] \quad [31]$$

- 
- (52) Ausman, J.M. y Watson, C.C., Chem. Eng. Sc. 17 . 323 (1962)  
 (53) Rao, T.R. y Kumar, R., Chem. Eng. Sc. 37 . 987 (1962)  
 (54) Gokarn, A.N. y Doroiswamy, L.K., Chem. Eng. Sc. 26 . 1521 (1971)

$$\frac{db'}{d\xi} = - \Omega \exp. \left[ \gamma \left( 1 - \frac{1}{\theta} \right) \right] \quad [32]$$

y

$$\nabla^2 \theta + \beta \phi^2 \Omega \exp. \left[ \gamma \left( 1 - \frac{1}{\theta} \right) \right] = N_2 \frac{d\theta}{d\xi} \quad [33]$$

en que

$$\Omega = a^m b'^n$$

$$\phi = \left[ \frac{R^2 k T_o C_{Ao}^{m-1} C_{Bo}^n}{D_e} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\gamma = \frac{E}{R' T_o}$$

$$\theta = \frac{T}{T_o}$$

$$\beta = \frac{(-\Delta H)_B D_e C_{Ao}}{k_e T_o}$$

$$N_2 = \frac{b \ell_B C_p R^2 k (T_o) C_{Ao}^n C_{Bo}^{n-1}}{k_e}$$

$$y \quad \xi = b k (T_o) C_{Ao}^m C_{Bo}^{n-1} t$$

Las condiciones de contorno, para número de Biot de materia, (Sh'),

$$Bi_M = \frac{k_G R}{D_e} \text{ y número de Biot de calor } Bi_H = \frac{h R}{k_e}, \text{ (Nu') serán:}$$

$$\text{Para } y = \frac{r}{R} = 1, \quad \frac{da}{dy} = Bi_M(1 - a), \quad \frac{d\theta}{dy} = Bi_H(1 - \theta)$$

$$\text{Para } y = 0, \quad \frac{da}{dy} = \frac{d\theta}{dy} = 0$$

$$\text{y para } \xi = 0, \theta = 1 \text{ y } b' = 1$$

Para el caso más sencillo, es decir, el isoterma, son necesarios cuatro parámetros:  $k$ ,  $D_e$ ,  $m$  y  $n$ .

La complicación del sistema, ha hecho que se hayan propuesto diversas técnicas matemáticas para su resolución (55) (56) (57).

Por haber simultáneamente difusión y reacción, lo que ocurre para un sistema determinado depende de la forma de la ecuación cinética y de los valores de la constante de velocidad de reacción y de la constante de difusión.

Para el caso más corriente de ecuación cinética con  $m = 1$  y  $n = 0$ , el tiempo total puede dividirse en dos periodos: uno de velocidad constante y otro de velocidad decreciente, cuyo peso relativo depende de los valores de  $k$  y de  $D_e$ , que están englobados en  $\phi$ .

A valores bajos de  $\phi$  es decir, para reacciones lentas o en muchos casos para temperaturas bajas, la difusión del gas predomina y la situación se aproxima hacia el modelo de conversión uniforme. Pero, en cambio, si  $\phi$  es grande, se forma al cabo de poco tiempo una capa de producto próxima a la superficie a través de la cual tiene que difundirse el gas para llegar hasta el sólido y reaccionar con él.

La partícula tiene entonces dos zonas diferentes: una, la capa de producto, y otra, la zona de reacción. Con ello las ecuaciones anteriores solo son válidas para la zona de reacción, ya que en la zona de producto la concentración del sólido reaccionante es nula. Otra complicación adicional es el desplazamiento continuo de la separación entre ambas zonas hacia el centro de la partícula.

- 
- (55) del Borghi, M., Dunn, J.C. y Bishoff, K.B. Chem. Eng. Sc. 31 . 1065 (1976)
- (56) Dudukovic, M.P. y Lamba, H.S. Chem. Eng. Sc. 33 . 303 (1978)
- (57) Ramachandran, P.A., Chem. Eng. Sc. 37 . 808 (1982)

Cuando  $m = 1$  y  $n > 0$ , la aproximación al modelo ideal es mayor, puesto que la concentración del sólido reaccionante nunca podrá ser cero. Otras situaciones analizadas conducen a comportamientos muy diferentes (58).

Aunque una gran parte de las investigaciones sobre la cinética de tostación y fusión de minerales indican que las reacciones correspondientes se comportan según el modelo de núcleo decreciente, algunas otras, como las reducciones de óxido de níquel (59) y de wüstita (60), señalan que la reacción ocurre en una zona que se mueve hacia el interior y que no obedece ni al modelo de núcleo decreciente ni al de conversión uniforme.

Para grandes valores de  $\phi$  -reacciones muy rápidas, altas temperaturas- se han propuesto modelos de tres zonas (48) (61) que siguen el concepto de Ausman y Watson (52) y están desarrollados matemáticamente de forma semejante a como lo hicieron Ishida y Wen (1).

Las tres zonas son: la capa de producto, la zona de reacción y una zona de sólido sin reaccionar y en el modelo pueden distinguirse tres etapas distintas: la formación de la zona de reacción, su desplazamiento, dejando atrás el producto sólido formado, y su agotamiento.

La reacción tiene lugar al comienzo en la superficie de la partícula. El espesor de esta zona aumenta hasta alcanzar un valor máximo que depende de las propiedades del sistema reaccionante. Como el sólido reaccionante se agota en la superficie, la zona reaccionante se aparta de la superficie hasta llegar al centro de la partícula. A partir de ese momento el reaccionante sólido se va agotando progresivamente.

- 
- (58) Dudukovic, M.P. y Lamba, H.S. Chem. Eng. Sc. 33 . 471 (1978)  
(59) Szekely, J. y Evans, J.W. Met. Trans. 2 . 1969 (1971)  
(60) Gray, N.B. y Henderson, J. Trans. Amer. I.M.E. 236 . 1213 (1966)  
(61) Bowen, J.H. y Cheng, C.K. Chem. Eng. Sc. 24 . 1829 (1969)  
(62) Aris, R. The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalysis, Vol. I, Oxford Univ. Press. Oxford, 1975.



El modelo de tres zonas ha sido aplicado a la reacción  $ZnS \rightarrow ZnO$  en la que se ha comprobado que el orden respecto al sólido es cero (13) en condiciones isotérmicas. Shettigar y Hughes han extendido el modelo a reacciones no isotérmicas (48).

Si las propiedades del sistema son tales que el espesor de la zona de reacción es comparable con el radio de la partícula pueden utilizarse las ecuaciones desarrolladas por Ishida y Wen (1). Si, por el contrario, el espesor es muy pequeño, el modelo a utilizar es el del núcleo decreciente.

Es evidente entonces que el modelo de las tres zonas es solo aplicable a casos intermedios. Un criterio para ello es calcular a priori el espesor de la zona de reacción que viene dado por

$$\Delta r = \sqrt{\frac{D_e}{k}} \ln \left[ R \sqrt{\frac{k}{D_e}} + \sqrt{\left( R^2 \frac{k}{D_e} + 1 \right)} \right] \quad [34]$$

Como  $\Delta r$  depende de  $R \sqrt{\frac{k}{D_e}}$ , Mantri, Gokarn y Doraiswamy (13) proponen como criterio para el empleo de los tres modelos, los siguientes valores

Para  $R \sqrt{\frac{k}{D_e}} > 100$  , el modelo de núcleo decreciente

$< 0,5$  , el modelo de conversión uniforme

y para  $100 > R \sqrt{\frac{k}{D_e}} > 0,5$  , el modelo de zonas.

Cuando el gas es adsorbido fuertemente, se puede suponer, análogamente a lo que ocurre en reacciones catalíticas (62), que la dependencia de la ecuación cinética respecto al gas es de orden cero. Con las hipótesis de formación de un complejo intermedio por adsorción del gas y de un proceso rápido para la adsorción y la desorción, Dudokovic y Lamba (58) y Chu (63)

---

(63) Chu, C. Ind. Eng. Chem. (Fund) 7 (3) . 509 (1968)

definen un valor del módulo de reacción  $\Phi$  tal que, para valores inferiores el gas penetra fácilmente en la partícula y los resultados para la conversión y el factor de efectividad en función del tiempo son iguales a los del modelo de conversión uniforme. Para valores de  $\Phi$  superiores al valor límite, el gas reacciona totalmente antes de llegar al centro de la partícula, con lo que pueden definirse las tres zonas del modelo general, del que Dudukovic y Lamba dan soluciones generales para láminas, cilindros y esferas.

### Modelo de granos

Una consecuencia natural de los dos modelos extremos -núcleo decreciente y conversión uniforme- ha sido el desarrollo de un modelo, como el de granos, que combine las ideas básicas de ambos. En este modelo, el sólido está formado por granos o pequeñas partículas esféricas de igual tamaño separadas entre sí y todos los granos reaccionan según el modelo de núcleo decreciente. La porosidad de la partícula se mantiene constante a lo largo de la reacción, por lo que la difusión del gas desde el exterior de la partícula hasta los granos no cambia con la reacción (59) (64) (65).

La reacción de cada grano puede ocurrir, por tanto, con la difusión en el sólido o con la reacción química como etapas controlantes.

La estructura del modelo supone que hay macroporos entre los granos y microporos en el interior de los poros, por lo que el modelo se asemeja físicamente a las pastillas obtenidas por compactación de polvos cuya dis-

---

(64) Calvelo, A. y Smith, J.M., Chem. Proc. 3 . 1 (1970)

(65) Szekely, J. y Evans, J.W., Met. Trans. 2 . 1691 (1971)

tribución de tamaños de poros es bimodal (20) (66) (67) (68).

Si consideramos el tiempo para la conversión de los granos como formado por dos componentes, tiempo de difusión del gas en los macroporos y tiempo de conversión del grano, podemos imaginar tres tipos de situaciones:

1. Cuando el tiempo de difusión del gas es bajo en comparación con el tiempo de conversión del grano. En este caso todos los granos reaccionan simultáneamente y pueden hacerlo según las dos posibilidades extremas: control de la difusión en el sólido o control de la reacción química. En cualquier caso, la reacción global es uniforme en la partícula y el tiempo de conversión completa es independiente de su tamaño.
2. Cuando el tiempo de difusión del gas es mucho mayor que el de transformación del grano. Los granos exteriores se convierten antes que los interiores con lo que la partícula se comporta como si siguiera el modelo de núcleo decreciente con control de la difusión en el sólido formado. El tiempo de conversión completa de la partícula es así proporcional al cuadrado de su radio.
3. Situación intermedia en que ambos tiempos son comparables.

De igual forma a como se hizo en el modelo de conversión uniforme los balances de transferencia de materia y transmisión de calor vienen dados por

$$v^2 a = \phi_1^2 (r^*)^2 \Omega_1 \quad [35]$$

- 
- (66) Sohn, H.Y. y Szekely, J., Chem. Eng. Sc. 27 . 763 (1972)  
(67) Tien, R.H. y Turkdogan, E.T. Met. Trans. 3 . 2039 (1972)  
(68) Pigford, R.L. y Sliger, G. Ind. Eng. Chem. (Prod. Res. Dev.) 12 .  
. 85 (1973).

$$\frac{dr^*}{d\xi_1} = - \Omega_1 \quad [36]$$

$$\nabla^2 \theta + \beta \phi_1^2 (r^*)^2 \Omega_1 = N_3 \frac{d\theta}{d\xi_1} \quad [37]$$

en que  $r^* = \frac{r_{Gi}}{r_{Go}}$

siendo  $r_{Gi}$  la posición de la interfase de reacción dentro del grano para un tiempo dado y  $r_{Go}$  el radio de grano,

$$\phi_1 = \frac{3(1 - \epsilon_0) k(T_0) R^2}{r_{Go} D_e}$$

$$\Omega_1 = \frac{a \exp \left[ \gamma \left( 1 - \frac{1}{\theta} \right) \right]}{1 + \frac{r^*}{Bi_p} (1 - r^*) \exp \left[ \gamma \left( 1 - \frac{1}{\theta} \right) \right]}$$

con  $Bi_p = \frac{r_{Go} k(T_0)}{D_{Ge}}$

$$\xi_1 = \frac{b t M_B C_{AG} k(T_0)}{l_B r_{Go}}$$

y  $N_3 = \frac{bR^2 M_B C_p k(T_0) C_{AG}}{k_e r_{Go}}$

teniendo las demás abreviaturas igual definición que en las ecuaciones [31], [32] y [33].

Este sistema ha sido resuelto por Calvelo y Smith (64), por Sohn y Szekely (20) (66) y por Sampath y Hughes (69). Sampath, Ramachandran y Hughes (70) han estudiado los fenómenos transitorios que se producen en reacciones exotérmicas y han comparado los resultados con los obtenidos teniendo en cuenta el estado pseudoestacionario, es decir,  $N_3 = 0$ .

(69) Sampath, B.S. y Hughes, R. Chem. Engr. 278 485 (1973)

(70) Sampath, B.S., Ramachandran, P.A. y Hughes, R. Chem. Eng. Sc. 30 . 125 (1975).

En el régimen intermedio en que tanto la difusión en los poros como la conversión de los granos influyen sobre la velocidad global de reacción, los valores de la conversión de la partícula a lo largo del tiempo suelen estar comprendidos entre los valores calculados para el modelo de núcleo decreciente cuando controlan la difusión en el sólido o la reacción química.

El modelo de granos requiere cálculos laboriosos para hallar la relación entre conversión, tiempo, tamaño de partícula y velocidad de reacción y aunque explica un comportamiento intermedio entre los modelos de núcleo decreciente y de conversión uniforme, no puede representar sistemas en que no se alcanza la conversión completa.

Algunas de las soluciones están basadas en suponer despreciable la resistencia de la difusión gaseosa en los granos individuales, lo que ocurre cuando el módulo de Biot de grano,  $\frac{r_{Go} k(T_0)}{D_{Ge}}$  es menor que 1. Las soluciones de Sohn y Szekely para la conversión de la partícula están dadas en función de un parámetro  $\sigma$ , que tiene una significación semejante al módulo de Thiele en catálisis heterogénea, y de un factor de forma de la partícula  $F_p$  que tiene valores de 1, 2 y 3 para placas, cilindros y esferas, respectivamente

$$\sigma = \frac{F_p V_p}{S_p} \sqrt{\frac{(1 - \epsilon) k C_{AG}^{n-1}}{D_e} \frac{S_g}{V_g}}$$

Cuando  $\sigma$  tiende a cero, es decir, cuando la velocidad de reacción es baja y, por tanto, controla la etapa de la reacción química, la difusión del gas es rápida. Entonces, el tiempo adimensional,  $|\tau|$ , dado por

$$|\tau| = \left( \frac{b k C_{AO}^n}{\epsilon} \frac{S_g}{F_g V_g} \right) t$$

en que  $F_g$  tiene significación y valores análogos para el grano a los de  $F_p$ ,

se relaciona con la conversión según la expresión

$$|\tau| = 1 - (1-X_B)^{1/F_g}$$

de donde puede obtenerse el valor de  $F_g$  cuando la difusión no controla.

Cuando  $\sigma$  tiende a infinito, la velocidad global de reacción depende solamente de la difusión del reaccionante gaseoso. Entonces la solución viene dada por

$$X = \frac{|\tau|}{\frac{\sigma^2}{2 F_g F_p}} = X_B^2 \quad \text{para } F_p = 1 \quad [38]$$

$$\left(\frac{\sigma^2}{2 F_g F_p}\right) = X_B + (1-X_B) \ln(1-X_B) \quad \text{para } F_p = 2 \quad [39]$$

$$= 1 - 3(1-X_B)^{2/3} + 2(1-X_B) \quad \text{para } F_p = 3 \quad [40]$$

idéntica a la del modelo de núcleo decreciente.

Soluciones para el caso general de ambas resistencias comparables pueden encontrarse en el trabajo de Ishida y Wen (1) para diversos tipos de partículas y granos y en forma gráfica en el de Sohn y Szekely (66). Puede comprobarse que la solución asintótica de  $\sigma \rightarrow \infty$  representa de manera suficientemente aproximada todas las geometrías cuando  $\frac{\sigma}{\sqrt{2 F_g F_p}} > 3$ . Para valores inferiores de  $\sigma$ , las diversas formas geométricas vienen representadas por curvas distintas. Solamente se obtiene una correlación aplicable a regímenes intermedios y geometrías diferentes si se representa el cociente del tiempo requerido para una cierta conversión con  $\sigma = 0$  y del tiempo requerido para la misma conversión con el valor real de  $\sigma$  en función de

$$\frac{\sigma}{\sqrt{2 F_g F_p}} \sqrt{\frac{X}{|\tau|}}$$

La relación es semejante a la del factor de efectividad de reacciones catalíticas heterogéneas en función del módulo de Thiele.

De ello puede deducirse que, de manera aproximada, se puede predecir la relación entre conversión y tiempo por la expresión

$$|\tau| = |\tau|_{\sigma \rightarrow 0} + \frac{\sigma^2}{2 F_g F_p} X \quad [41]$$

Las ecuaciones anteriores han sido obtenidas despreciando el efecto de la difusión del gas en la capa de tránsito. Cuando no puede despreciarse esta resistencia la ecuación anterior se convierte en

$$|\tau| = |\tau|_{\sigma \rightarrow 0} + \frac{\sigma^2}{2 F_g F_p} \left( X + \frac{2X_B}{\text{Sh} \frac{D}{D_e}} \right) \quad [42]$$

que no difiere grandemente de la solución exacta.

De aquí se puede obtener la velocidad de reacción

$$\frac{dX_B}{d|\tau|} = \frac{1}{|\tau|'_{\sigma \rightarrow 0} + \frac{2}{2 F_p F_g} \left( X' + \frac{2}{\text{Sh} \frac{D}{D_e}} \right)} \quad [43]$$

De nuevo, en este modelo aparece la solución aproximada de que el tiempo requerido para obtener una cierta conversión viene dado por la suma de los tiempos necesarios para alcanzar la misma conversión cuando controla la difusión del gas en los poros del interior de la partícula y cuando controla la reacción en los granos.

La validez de estas ecuaciones aproximadas ha sido comprobada en la reducción de pastillas de óxido de níquel poroso, donde se ha demostrado también cumplirse la hipótesis inicial de una resistencia muy baja a la difusión gaseosa en el producto formado en los granos individuales (71) si estos son de tamaño muy pequeño.

Cuando se trata de granos mayores y la reacción es rápida, el efecto de la difusión dentro de los granos puede ser importante (68) y Sohn y Szeke-ly (20) han extendido su tratamiento, considerando esta nueva resistencia.

---

(71) Szekely, J., Lin, C.I. y Sohn, H.Y. Chem. Eng. Sc. 28 . 1975 (1973)

Con ello obtienen para el tiempo adimensional  $|\tau|$  la expresión

$$|\tau| = |\tau|_{\sigma \rightarrow 0} + \sigma_g^2 X_g + \frac{\sigma_g^2}{2 F_g F_p} X \quad [44]$$

en que

$$\sigma_g^2 = \frac{k}{2 D_g} \frac{V_g}{S_g}$$

y

$$X_g = X_B^2 \quad \text{para } F_p = 1$$

$$X_g = X_B + (1-X_B) \ln(1-X_B) \quad \text{para } F_p = 2$$

$$X_g = 1 - 3(1-X_B)^{2/3} + 2(1-X_B) \quad \text{para } F_p = 3$$

La ecuación [44] ha sido empleada para interpretar adecuadamente la reducción de óxido de hierro (72) y la formación de  $UF_4$  (64). Análogamente al caso en que se supone despreciable la difusión en los granos, la ecuación [44], considerando además la difusión del gas en el exterior de la partícula, se convierte en

$$|\tau| = |\tau|_{\sigma \rightarrow 0} + \sigma_g^2 X_g + \frac{\sigma_g^2}{2 F_g F_p} \left( X + \frac{2X_B}{Sh \frac{D}{D_e}} \right) \quad [45]$$

La validez de estas ecuaciones para reacciones no de primer orden depende de las condiciones de trabajo y de los valores de los parámetros del modelo.

Para considerar el flujo de gas dentro del sólido como consecuencia de los cambios de volumen de los gases en la reacción, Sohn y Sohn (73) se han basado en que esta variación tiene una gran influencia en la velocidad global de reacciones catalíticas (74). Efectivamente, en el caso de

(72) Turkdogan, E.T. y Vinters, J.V. Met. Trans. 23 . 175 (1971)

(73) Sohn, H.Y. y Sohn, H.J., Ind. Eng. Chem. (Proc. Res. Dev.) 19 . 237 (1980)

(74) Weekman, V.W. y Gorrington, R.L. J.Cat. 4 . 260 (1965)



que sea controlante la difusión en el producto, el error cometido al no tener en cuenta esta variación de volumen puede ser notable. Sohn y Sohn (73) para el caso de un sólido inicialmente impermeable, proponen modificar los tiempos necesarios para obtener una conversión determinada multiplicando las expresiones correspondientes de X por el término

$$\frac{(v - 1) x_{Ag}}{\ln 1 + (v - 1) x_{Ag}}$$

en que  $x_{Ag}$  es la fracción molar de A en la fase gaseosa y  $v$  el aumento de volumen molar de la reacción.

Por el contrario, cuando el módulo de reacción  $\sigma$  es bajo, el cambio de volumen no afecta a la velocidad global del proceso. En zonas intermedias de  $\sigma$ , la regla de los tiempos aditivos da una solución suficientemente aproximada.

Otros autores han obtenido expresiones para la relación conversión-tiempo teniendo en cuenta los cambios de superficie y de difusividad efectiva producidos durante la reacción (75) y la influencia del orden de la reacción y del gradiente de temperatura (76).

La existencia de las tres zonas ha sido demostrada experimentalmente por Prasannan y Doraiswamy (77) al estudiar la reacción de oxidación con aire de pastillas de zinc sinterizadas a varias temperaturas. De sus resultados, parece deducirse que la zona de reacción, al moverse desde la superficie al centro, tiene una espesor constante a una temperatura dada, si bien este espesor es mayor cuanto mayor es la porosidad. Igualmente, parece probable que

(75) Calvelo, A. y Cunningham, R.E. J. Cat. 17 . 1 (1970)

(76) Williams, R.J.J., Calvelo, A. y Cunningham, R.E. J. Cat. 19 . 363 (1970)

(77) Prasannan, P.C. y Doraiswamy, L.K. Chem. Eng. Sc. 37 . 925 (1982)

a temperaturas más bajas de las estudiadas la zona de reacción se extiende a toda la pastilla, es decir, el modelo de las tres zonas se convierte entonces en el modelo de conversión uniforme.

Rao y Kumar (53) emplean también la misma reacción y llegan a la conclusión de que el modelo de núcleo decreciente no se cumple y que la reacción está controlada por la difusión en el sólido y no por la reacción química.

### Modelos de poro

Los modelos de núcleo decreciente, de conversión uniforme y de grano no consideran los efectos producidos por los cambios de estructura que tienen lugar durante la reacción. Es evidente que, cuando el volumen molar del producto formado es menor que el del sólido inicial, la reacción química produce un esponjamiento de la partícula. Y evidentemente también se produce una estructura más cerrada de los poros si hay un decremento en el volumen molar.

Este último caso origina una obstrucción progresiva al paso del gas reaccionante que puede llegar en casos extremos hasta el taponamiento de los poros antes de que la partícula haya sido totalmente convertida.

El primer modelo basado en un poro único fué propuesto por Petersen (78) y sucesivamente desarrollado por Szekely y Evans (79), Chu (80) y Ramachandran y Smith (81).

---

(78) Petersen, E.E. A.I.Ch.E.J. 3 . 443 (1957)

(79) Szekely, J. y Evans, J.W. Chem. Eng. Sc. 25 . 1091 (1970)

(80) Chu, C. Chem. Eng. Sc. 27 . 367 (1972)

(81) Ramachandran, A. y Smith, J.M. A.I.Ch.E.J. 23 . 353 (1977)

Petersen supuso que el sólido estaba formado por poros cilíndricos con intersecciones al azar, obteniendo una relación entre conversión y tiempo, en función de la longitud total del sistema de poros y de la porosidad inicial, aplicable preferentemente al caso de la reacción química controlante.

Para reacciones rápidas, en que el transporte de gas no es suficiente para mantener una concentración uniforme en los poros del sólido, es preciso considerar la difusión en ellos del gas (82).

El modelo de Petersen tiene la característica ventajosa de poder dar áreas de poro por unidad de volumen de sólido que primero aumentan respecto a las condiciones iniciales, pasan por un máximo y luego disminuyen.

Cuantitativamente, el modelo de Petersen viene dado por las ecuaciones

$$X_B = \frac{\epsilon_0}{1 - \epsilon_0} \left(\frac{r}{r_{po}}\right)^2 \left(\frac{G - \frac{r}{r_{po}}}{G - 1}\right) - 1 \quad [46]$$

$$S = S_0 \frac{\left(\frac{r}{r_{po}}\right) (2G - 3 - \frac{r}{r_{po}})}{2G - 3} \quad [47]$$

y la velocidad volumétrica de reacción proporcional a S y a  $X_B$ . G es la solución de

$$\frac{4}{27} \epsilon_0 G^3 - G + 1 = 0 \quad [48]$$

El empleo de un solo poro hace posible el estudio de la reacción química considerando simultáneamente los cambios que ocurran en la geometría del poro. Para ello es necesaria la determinación o la predicción de las propiedades físicas y difusionales de los sólidos presentes y especialmente la longitud efectiva de poro y la difusividad efectiva del producto sólido. Petersen basó su estudio en una reacción de gasificación, es decir,

---

(82) Hashimoto, H. y Silveston, P.L. A.I.Ch.E.J. 19 . 268 (1973)

sin producto sólido, mientras que el resto tiene en cuenta la difusión en los sólidos y la reacción química.

El modelo supone un poro cilíndrico y a su alrededor un cierto espesor de sólido, una reacción irreversible y de primer orden respecto al gas, condiciones isoterma y un frente de reacción bien definido. Mediante un parámetro  $\delta$ , indicativo del cambio de densidad al pasar del sólido inicial al producto y definido por

$$\delta = \frac{\frac{e_B}{b M_B}}{\frac{e_P}{p M_P}} \frac{1}{1 - \epsilon}$$

la longitud efectiva de poro, dada aproximadamente por

$$l = \frac{R}{3} \sqrt{\tau'}$$

en que R es el radio de la partícula y  $\tau'$  su factor de tortuosidad, y la constante efectiva de difusión, ecuación [13], se puede definir el factor de efectividad de la reacción

$$E = \frac{\text{tgh } \Psi}{\Psi}$$

en que

$$\Psi = l \sqrt{\frac{k e_p S_g}{\epsilon_0 D}}$$

expresiones ambas semejantes a las obtenidas en reacciones catalíticas, en que  $\Psi$  recibe el nombre de módulo de Thiele y que análogamente sirve para definir los regímenes de reacción controlante ( $\Psi < 0,2$ ) y de grandes resistencias difusionales ( $\Psi > 3$ ) En el primer caso  $E \approx 1$  y en el segundo  $E \approx \frac{1}{\Psi}$ .

Cuando  $\delta > 1$  el valor máximo de la conversión viene dado, cuando no hay resistencias difusionales, por

$$(\bar{X}_B)_{\max} = 1 - \frac{1 - \epsilon_0 \frac{\delta}{\delta - 1}}{1 - \epsilon_0}$$

Esta ecuación presenta la restricción de que la conversión no puede ser mayor que 1, lo que ocurre cuando

$$\epsilon_0 = \frac{\delta - 1}{\delta}$$

por lo que la porosidad inicial de la partícula debe ser superior a dicho valor para que la conversión sea completa. Si además en el poro hay un gradiente de presión, la porosidad inicial deberá ser aún mayor.

La resolución de los balances de materia indica que el tiempo necesario para obtener una conversión dada disminuye con  $\delta$ . En ausencia de efectos difusionales, la velocidad de reacción es uniforme en toda la pared del poro, con lo que se obtiene un espesor constante de producto. Cuando, por el contrario, la resistencia a la difusión es importante, la velocidad de reacción es grande en la boca del poro y baja en el interior, por lo que el producto se forma preferentemente en la entrada y si entonces  $\delta > 1$ , el poro puede cerrarse y quedar en el interior sólido sin reaccionar.

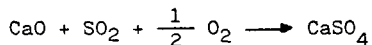
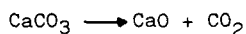
El modelo explica también los efectos de la longitud efectiva del poro -importante cuando el módulo de Thiele es grande- y de la constante de difusión efectiva -poco importante para reacciones relativamente lentas y muy notable en el caso de reacciones rápidas-.

Ramachandran y Smith (81) obtienen buena concordancia con los datos experimentales de Krasuk y Smith (83) en la reducción de NiO con CO y de

---

(83) Krasuk, J.H. y Smith, J.M. A.I.Ch.E.J. 18 . 506 (1972)

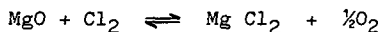
Couglin (84) en la reacción de SO<sub>2</sub> con carbonato cálcico en presencia de oxígeno que tiene lugar en dos etapas:



En esta última reacción predicen incluso un valor próximo al experimental para la conversión máxima.

En los modelos de poro, al igual que en otros modelos, se suele depreciar el efecto del flujo global -se suele tener en cuenta solamente la difusión del reaccionante- y se considera que la reacción es irreversible. Ulrichson y Mahoney (8) han tratado teórica y experimentalmente estas dos cuestiones. El flujo global parece ser un factor importante tanto en la velocidad de reacción como en la conversión cuando el sólido tiene poros muy finos y el producto formado es poco permeable, es decir, siempre que la difusión sea difícil. En este caso puede ocurrir que haya tres resistencias -la difusión en los poros, la difusión a través del producto y el cierre del poro- controlando al mismo tiempo la velocidad global. El potencial impulsor de la reacción química es evidentemente menor para la reacción reversible que para la irreversible y por ello la velocidad de reacción es más baja en el caso de suponer la reacción reversible. Las consecuencias son, en iguales circunstancias, menores conversiones de la partícula para un tiempo dado o mayores tiempos para igual conversión.

La comparación con los datos experimentales obtenidos en la reacción



---

(84) Hartman, M. y Couglin, R.W. Ind. Eng. Chem. (Proc. Res. Dev.) 13 . 248 (1974)

demuestra que los resultados obtenidos son relativamente buenos, ya que reproducen relativamente bien la curva conversi3n-tiempo, pero la obturaci3n del poro, es decir, la conversi3n te3rica m3xima es superior a la real, lo que puede deberse a la sinterizaci3n del producto.

Los modelos de poro 3nico no tienen en cuenta la realidad f3sica de la existencia de muchos tama1os de poro, de intersecciones entre poros, de porosidad cerrada, de falta de geometr3a definida de los poros, etc.

Algunas de las modificaciones del modelo inicial de Petersen tienen en cuenta ciertas distribuciones de tama1o de poro. Lee (85) utiliza una t3cnica de valores promedios y deduce relaciones v3lidas para m3dulos de Thiele bajos o intermedios. Christman y Edgar (86) introducen un factor de tortuosidad para tener en cuenta que no todos los poros est3n orientados seg3n direcci3n radial y emplean diversas distribuciones de tama1o de poro, variables con la conversi3n, lo que les permite predecir la evoluci3n de la estructura porosa con la posici3n y con el tiempo. Simons y Rawlins (87) suponen una cierta distribuci3n de los poros que les permite calcular el flujo medio de gas y la conversi3n del s3lido para interpretar los datos de velocidad inicial de la reacci3n de  $SO_2$  y  $H_2S$  con caliza calcinada.

Las ecuaciones de muchos de los modelos pseudohomog3neos o de conversi3n uniforme y de los basados en estructuras porosas predicen una velocidad de reacci3n decreciente mon3tonamente a causa de la disminuci3n de la superficie de reacci3n disponible. En muchos casos, especialmente en reacciones de gasificaci3n, la velocidad de reacci3n pasa por un m3ximo que suele atri-

---

(85) Lee, H., Ind. Eng. Chem. (Proc. Res. Dev.) 19 . 237 (1980)

(86) Christman, D.G. y Edgar, T.E. A.I.Ch.E. meeting, Chicago, (1980)

(87) Simons, G.A. y Rawlins, W.T. Ind. Eng. Chem. (Proc. Res. Dev.) 19 .  
. 565 (1980)

buirse a un aumento de la superficie de reacción durante la fase correspondiente de la reacción por las intersecciones producidas en los poros.

Los modelos basados en distribuciones de poros definen la estructura a partir de diversos parámetros relacionados con propiedades físicas de la estructura. Así, Ishida y Wen (88) y Lacey, Bowen y Basden (89) se basan en la porosidad y en el área específica, mientras que Hashimoto y Silveston (82) emplean parámetros relacionados con la superficie de reacción y calculados a partir de la relación conversión-tiempo de la partícula.

Bhatia y Perlmutter (90) y Gavalas (91), independientemente, han presentado un modelo con una distribución arbitraria de tamaños de poro que conduce a la siguiente expresión para la conversión

$$X_B = 1 - \left(1 - \frac{\omega}{\zeta}\right)^3 \exp \left[ -\omega \left(1 + \frac{\lambda \omega}{4}\right) \right] \quad [49]$$

en que el tiempo adimensional  $\omega$  viene dado por

$$\omega = \frac{kC_A^n S_0 t}{1 - \epsilon_0}, \quad \text{siendo } S_0 \text{ la superficie inicial de reacción por unidad de volumen}$$

y  $\lambda$  y  $\zeta$  son parámetros estructural y de tamaño de partícula, respectivamente, definidos como

$$\lambda = \frac{4 \pi L_0 (1 - \epsilon_0)}{S_0^2}, \quad \text{siendo } L_0 \text{ la longitud inicial de poros por unidad de volumen}$$

$$y \quad \zeta = \frac{R_0 S_0}{1 - \epsilon_0} .$$

Esta expresión representa, según los valores de los parámetros estruc

(88) Ishida, M. y Wen, C.Y. Chem. Eng. Sc. 26 . 1031 (1971)

(89) Lacey, D.T., Bowen, J.H. y Basden, K.S. Ind. Eng. Chem. Fundam. 4 . 375 (1965)

(90) Bhatia, S.K. y Perlmutter, D.D. A.I.Ch.E.J. 26 . 379 (1980)

(91) Gavalas, G.R. A.I.Ch.E.J. 26 . 577 (1980)



turales, una velocidad de reacción máxima o una velocidad decreciente con el tiempo. Para valores muy bajos de la varianza de la distribución de tamaños de poro los resultados obtenidos con este modelo son semejantes a los del modelo de poro único de Petersen (78) para un gran intervalo de valores de la conversión. Una ventaja sobre otros modelos es que con éste es posible predecir el área de reacción en cualquier momento de la reacción a partir de los parámetros estructurales iniciales.

Ishida y Wen (88) han comparado los modelos de grano, de zonas y de poros, que evidentemente son de aplicación al caso de sólidos porosos, para diversos tipos de reacciones con distintas ecuaciones de velocidad de reacción (Fig. 7). Los modelos presentan analogías y diferencias que dependen básicamente de la temperatura a que tenga lugar la reacción y del valor del módulo de Thiele. Los factores de efectividad son quizá el mejor elemento para juzgar la comparación.

A temperatura constante, los modelos difieren más cuanto menores son los valores del módulo. El modelo de zonas, a bajos valores del módulo, da factores de efectividad menores que el modelo de grano. Además, para valores determinados del módulo, en el intervalo de módulos bajos, el factor de efectividad aumenta con la conversión del sólido mientras que en el modelo de grano el factor es prácticamente constante. El comportamiento del modelo de poros es intermedio entre ambos.

Al aumentar el módulo, todos los modelos presentan valores del factor de efectividad cada vez más semejantes y a partir de un cierto valor se aproximan todos al comportamiento y resultados del modelo de núcleo decreciente.

Los modelos de grano y de zona presentan dos tipos de inestabilidades térmicas semejantes a las del modelo de núcleo decreciente: los fenómenos de ignición y de extinción.

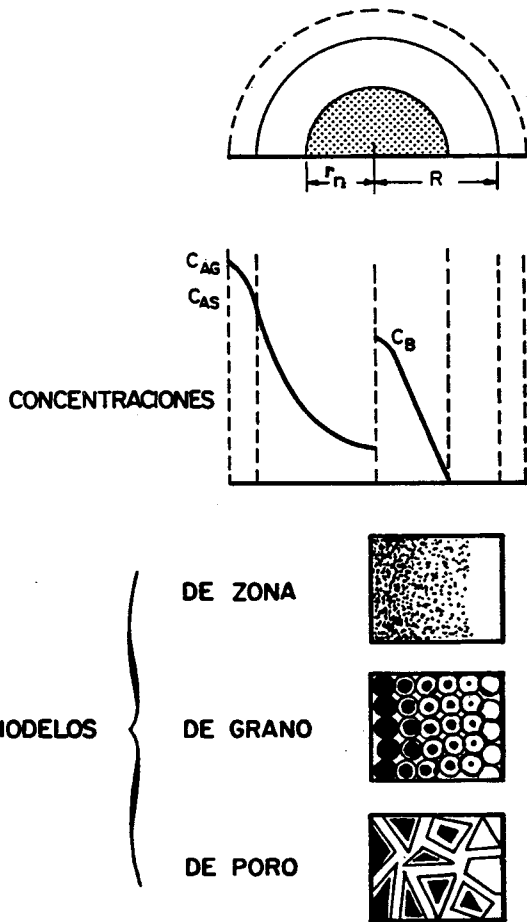


FIG. 7

Ejemplos de ambos casos han sido discutidos por Ishida y Wen (92) y serán resumidos aquí (Fig. 8). Al comienzo de la reacción, el gas se difunde fácilmente en el interior de la partícula (etapa I) y la velocidad global de reacción está regida principalmente por la velocidad de reacción con lo cual la reacción tiene lugar de manera homogénea en toda la partícula. Con el paso del tiempo, la temperatura local en una cierta posición aumenta, con lo cual el sólido inicial es convertido rápidamente en esa zona (etapa II). Cuando el sólido de la zona alrededor de esa posición se agota, se forma un núcleo convertido, la reacción avanza hacia el exterior, sube la temperatura y controla entonces la difusión (etapas III y IV).

En la Fig. 9 se presenta un ejemplo de extinción. Al principio y semejantemente al modelo de núcleo decreciente la reacción transcurre con la difusión como etapa controlante (I, II y III). Llega un momento, sin embargo, en que la difusión es más rápida que la reacción química. La reacción tiene lugar entonces en toda la partícula y se compensan parcialmente la disminución de la concentración del gas y el aumento de la temperatura, con lo que los perfiles de conversión, de concentración de gas y de temperatura tienden a aplanarse.

Recientemente, Bhatia y Perlmutter (93) han presentado un modelo de poro que abarca los modelos anteriores de Petersen (78), Szekely, Evans y Sohn (94) y de ellos mismos (95) y tiene en cuenta simultáneamente el movimiento del poro y de las superficies de reacción. Empleando también el modelo de distribución arbitraria de poros extienden su tratamiento para tener en cuenta la existencia de gradientes no lineales de concentración en el produc-

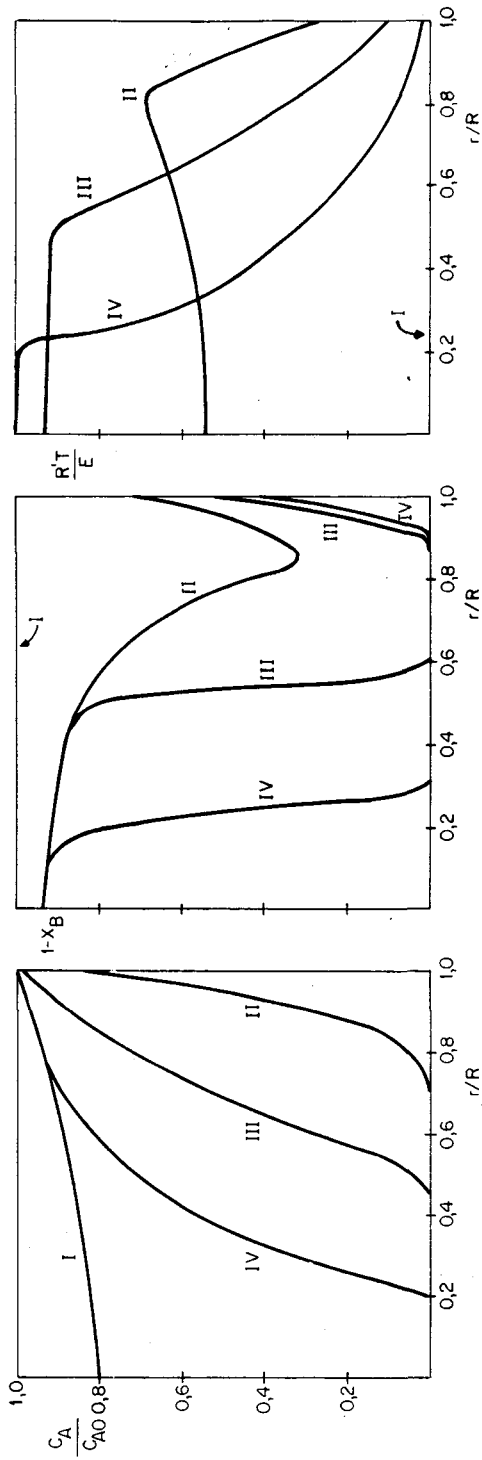
---

(92) Ishida, M. y Wen, C.Y. Chem. Eng. Sc. 26 . 1043 (1971)

(93) Bhatia, S.K. y Perlmutter, D.D. A.I.Ch.E.J. 29 .281 (1983)

(94) Szekely, J., Evans, J.W. y Sohn, H.Y. "Gas-solid reactions". Academic Press, Londres (1976)

(95) Bhatia, S.K. y Perlmutter, D.D., A.I.Ch.E.J., 27 . 247 (1981)



(a) CONCENTRACION DEL GAS

(b) CONVERSION DEL SOLIDO

(c) TEMPERATURA

FIG. 8 - CARACTERISTICAS DE LA IGNICION.

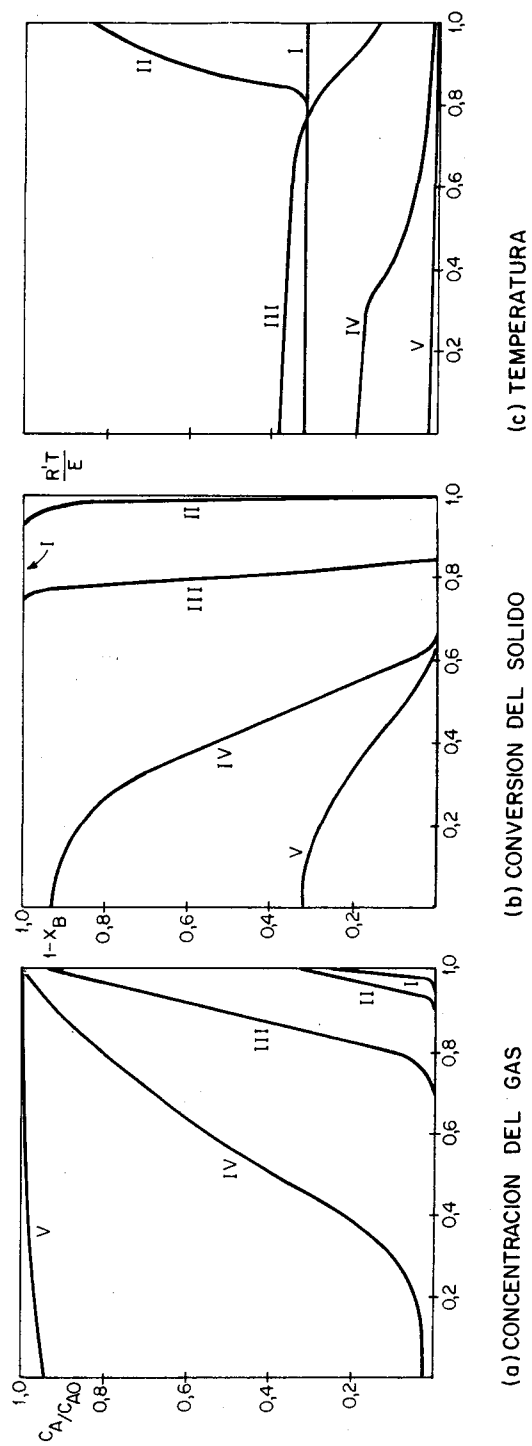


FIG. 9.-CARACTERISTICAS DE LA EXTINCTION.

to suponiendo que éste aparece en forma de anillos cilíndricos superpuestos. La comparación con los modelos de grano hace notar que en todos ellos, salvo en el de Petersen, se tropieza con la dificultad de que no pueden representar sistemas en que la velocidad de reacción pase por un máximo, aunque se incluya la formación de un producto sólido sin resistencia de difusión.

El modelo previo de Gavalas y Bhatia-Perlmutter, al considerar intersecciones al azar entre los poros, tiene ventajas sobre el de Ramachandran y Smith, que ignora la pérdida de superficie expuesta al gas en los poros a medida que los granos se dilatan por el aumento de la conversión. El modelo presentado conduce a una solución general en la que se pueden introducir diferentes estructuras del sólido. Los modelos de grano y de distribución arbitraria de poro dan valores muy semejantes de conversión, pero difieren en cuanto a la superficie específica, siendo ambos igualmente capaces de dar conversiones máximas inferiores a la unidad.

El modelo ha sido aplicado a los datos experimentales de Borgwardt (96) en la reacción  $\text{SO}_2$ -caliza calcinada con resultados satisfactorios.

#### Modelo de núcleo agrietado

Este modelo, ideado por Park y Levenspiel (97), parte de un sólido impermeable que por la reacción se agrieta inicialmente en la superficie y después, progresando hacia el centro, se extiende para crear una estructura porosa en la que cada núcleo de la partícula se hace menor a medida

---

(96) Borgwardt, R.H. *Envir. Sc. Techn.* 4. 59 (1970)

(97) Park, J. y Levenspiel, O. *Chem. Eng. Sc.* 30. 1207 (1975)

que avanza el frente de agrietamiento. La zona fracturada no presenta resistencia a la difusión del gas por lo que solo hay dos etapas a considerar: el paso de una estructura impermeable al gas a otra estructura porosa y la reacción química en los granos.

El modelo permite dar una respuesta positiva a la forma sigmoideal de las curvas conversión-tiempo que aparecen en algunos sistemas reaccionantes, pero no ofrece un mecanismo básico que explique este comportamiento. El modelo permite también obtener conversiones máximas de la partícula inferiores a la unidad y encuentra aplicación en reacciones consecutivas que conducen todas a productos sólidos.

Los tiempos característicos que definen las etapas antes citadas, es decir, el tiempo para que el frente de agrietamiento llegue al centro de la partícula y el tiempo para que los granos se conviertan totalmente son las bases de este método en cuanto a sus posibilidades de aplicación. Si se examinan los casos posibles, preponderancia de una y otra y nivel análogo, se obtienen las siguientes consideraciones:

Cuando el tiempo de transformación del sólido en una estructura porosa es muy inferior al tiempo de reacción, la concentración es siempre uniforme en la partícula y la relación conversión-tiempo es la misma que la dada por el modelo de núcleo decreciente con control de la reacción química o de la difusión a través de la capa de producto. El tiempo total de conversión de la partícula es así independiente de su tamaño, lo que ocurre característicamente en el caso de partículas pequeñas.

Si, por el contrario, el tiempo de conversión completa del grano es muy inferior al de agrietamiento, el avance del frente de agrietamiento equivale al avance de la reacción en el modelo de núcleo decreciente. Es eviden-

te que, en este caso, el tiempo observado de reacción depende del tamaño de la partícula, lo que ocurre en el caso de partículas grandes.

Cuando ambos tiempos son de magnitud comparable, se puede observar su valor relativo determinando la relación entre el tamaño de las partículas y el tiempo observado de su conversión completa.

El modelo puede explicar el comportamiento de las partículas entre los modelos de núcleo decreciente y de conversión uniforme, pudiendo ser considerado como un caso especial de los modelos de zonas.

#### Modelo de nucleación

Con motivo del estudio específico de algunas reacciones sólido-gas, especialmente de reducción de óxidos metálicos para obtener metales, se ha encontrado explicación al comportamiento de estas reacciones y ello es útil para una correcta interpretación de otros tipos de reacción.

En estas reacciones se observa que, al comienzo de la reacción, se forman núcleos de fase metálica en sitios localizados de la superficie del óxido que crecen después con el tiempo y se unen y solapan entre sí hasta su completa coalescencia (98). Este comportamiento, junto con las curvas experimentales conversión-tiempo, muestra que pueden distinguirse en estas reacciones tres periodos diferentes: uno primero de inducción, otro de crecimiento y un tercero y final de consunción. La duración del periodo de inducción y la forma y distribución de las interfases metal-óxido están íntimamente unidas a la velocidad de formación de los núcleos. El tratamiento matemático es diferente según que la velocidad de nucleación sea muy rápida o muy lenta.

---

(98) El-Rahaiby, S.K. y Rao, Y.K. Met. Trans. 10 B . 257 (1979)



Avrami (99) ha analizado esta cuestión en ausencia de difusión en los poros y ha propuesto la expresión siguiente para la relación conversi6n-tiempo

$$\ln \left( \frac{1}{1 - X_B} \right) = C' t^N \quad [50]$$

en que C' y N son constantes y N depende de la velocidad de formaci6n de los n6cleos.

Sohn y Bascur (100) emplean, como expresi6n cin6tica de la conversi6n, la ecuaci6n

$$\left[ - \ln (1 - X_B) \right]^{1/n} = mt \quad [51]$$

en que n es un n6mero positivo y m una constante que incluye la constante de velocidad de reacci6n. La ecuaci6n, v6lida para la nucleaci6n y crecimiento de los n6cleos, se debe a Erofeev (101). Con esta expresi6n Sohn y Bascur obtienen soluciones para s6lidos porosos y encuentran que el efecto del cambio de volumen en la fase gaseosa puede tener gran influencia en los resultados cuando la difusi6n en los poros es controlante y que la regla de aditividad de los tiempos de conversi6n completa se cumple con buena aproximaci6n

Prout y Tompkins (102) han desarrollado una expresi6n semejante que permite explicar la conversi6n uniforme de las part6culas y la curva sigmoide para la relaci6n conversi6n-tiempo. Para ello se basan en suponer que los n6cleos ya est6n presentes en el inicio de la reacci6n y que est6n distribuidos en los planos de fractura del s6lido de modo que el crecimiento de los

---

(99) Avrami, M. J. Chem. Phys. 7 . 1103 (1939); 8 . 212 (1940); 9 . 177 (1941)

(100) Sohn, H.Y. y Bascur, O.A. Ind. Eng. Chem. (Proc. Design Dev). 21 . 658 (1982)

(101) The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, Tompkins, F.C., ed. Pergamon Press. Topic 21. Solid and Surface Kinetics. Vol. 1.

(102) Prout, J.W. y Tompkins, J.C., Trans. Faraday Soc. 40 . 488 (1944)

núcleos se realiza preferentemente en dichos planos con lo que, según se transforma la partícula, se amplían las grietas existentes y se forman nuevas grietas y planos de fractura.

La expresión viene dada por

$$\ln \left( \frac{X_B}{1 - X_B} \right) = Mt - N \quad [52]$$

en que M y N son constantes.

Otros mecanismos, de naturaleza más íntima, se aplican solo a reacciones especiales. Tal es el caso de la reacción de reducción con hidrógeno  $UO_3 \rightarrow UO_2$  que puede ser explicada por migración de átomos de oxígeno desde la red cristalina hasta la superficie donde reaccionan con el hidrógeno adsorbido. El mecanismo da origen a una relación lineal conversión-tiempo y a una elevada energía de activación, lo que está de acuerdo con los datos experimentales (103).

#### Tipos especiales de reacciones

Existen algunos tipos especiales de reacciones sólido-gas para los que no hay tratamientos generalizados o modelos a los que puedan adaptarse. Tales son, entre otros menos importantes, las reacciones sólido-gas catalizadas por sólidos y las reacciones denominadas complejas que abarcan todas aquellas en que la reacción tiene más de un reaccionante gaseoso o en que la reacción transcurre mediante reacciones consecutivas, en paralelo o según combinaciones de ambas.

---

(103) La Page, A.H. y Fane, A.G., J. Ing. Chem. 36 . 87 (1974)

Las complicaciones en el tratamiento dependen de la complejidad del sistema reaccionante. Para casos relativamente sencillos se han utilizado los modelos de núcleo decreciente (50) (104) y de zonas (105). Desgraciadamente, una gran parte de las reacciones sólido-gas de interés industrial tiene varios componentes y complicados mecanismos de reacción por lo que es difícil idear modelos que reflejen la situación y permitan su tratamiento cuantitativo.

Si hay más de un reaccionante, es preciso emplear ecuaciones de multicomponentes para describir la difusión. Así ocurre cuando se emplea gas de agua o gas natural en reacciones de reducción de hematitas (106) o halogenaciones con mezclas de sustancias halogenantes (107).

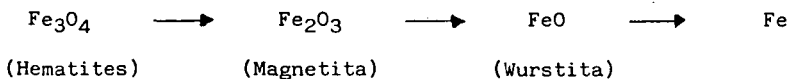
Desgraciadamente, cuando el número de fases y de componentes en las fases sólida y gas es elevado, el tratamiento es difícil, no solo por las transformaciones químicas, sino también por los efectos sobre la estructura de los sólidos involucrados y su influencia en los fenómenos de difusión. Algunas de las reacciones estudiadas comprenden el quemado con aire del cok depositado en catalizadores sólidos (108), la tostación de sulfuros metálicos en presencia de cal (109) y la reducción de sulfuro de cobalto en presencia de cal (110). Un caso interesante de estas reacciones lo constituye la reducción de mezclas de óxidos metálicos con carbón o grafito. Las reacciones trans<sub>u</sub>ccurren a través de intermedios gaseosos producidos por las reacciones de re-

- 
- (104) Wen, C.Y. y Wei, L.Y., A.I.Ch.E.J., 17 . 272 (1971)  
(105) Tone, S. y Wen, C.Y., Chem. Eng. Sc. 36 . 273 (1981)  
(106) Tsay, Q.T., Ray, W.H. y Szekely, J, A.I.Ch.E.J. 22 . 1064 (1976)  
(107) Anastasia, L.J., Alfredson, P.G. y Steindler, M.J., Ind. Eng. Chem. (Proc. Res. Dev.) 10 . 150 (1971)  
(108) Ramachandran, P.A., Rashid, M.H. y Hughes, R., Chem. Eng. Sc. 30 . 1391 (1975)  
(109) Sohn, H.Y. y Rajamani, K., Chem. Eng. Sc. 32 . 1093 (1977)  
(110) Fahim, M.A., Wakao, N. y Ford, J.D., Can. J. Chem. Eng. 56 . 725 (1978)

ducción del óxido y de reacción de  $\text{CO}_2$  con carbón y presentan las características peculiares de que esta última reacción presenta una cinética complicada y que en ella el metal obtenido actúa como catalizador.

En el caso de reacciones consecutivas es preciso considerar en cada etapa la velocidad de reacción y el tipo de producto formado. El examen micrográfico de cortes de la partícula a distintos tiempos de reacción ayuda a la comprensión de los fenómenos intermedios.

El estudio de reacciones sucesivas es evidentemente complejo, por lo que resulta imprescindible hacer simplificaciones si se desea llegar a conclusiones válidas. La más sencilla es suponer uno de los pasos más lento que los restantes, con lo que las reacciones anteriores a éste tendrán lugar rápidamente. Lo que ocurra después dependerá de las velocidades respectivas de los pasos restantes. Para velocidades comparables de estos últimos se producirá una yuxtaposición de productos que incluso puede llegar a mezcla. Solo en el caso de diferencias apreciables de velocidad habrá una diferenciación clara de los diversos frentes de reacción (111). En algunos casos, puede considerarse que al ser una de las etapas más lentas que todas las demás, el esquema de reacción se reduce conceptualmente a dos pasos, antes y después de esa etapa. De particular importancia son la reducción de los óxidos de hierro mediante las etapas



estudiada por Spitzer, Manning y Philbrook (112), Tsay, Ray y Szekely (106)

---

(111) Park, J. y Levenspiel, O. Chem. Eng. Sc. 32 . 233 (1977)

(112) Spitzer, R.H., Manning, F.S. y Philbrook, W.O., Trans. Met. Soc. AIME 242 . 618 (1968)

Otsuki y Kunii (113) y Fruehan (114) y la reducción por hidrógeno del óxido de manganeso (115), según la secuencia



Loa datos experimentales de estos sistemas han sido utilizados con éxito para mantener la validez del modelo de núcleo agrietado.

### Cambios estructurales

En muchas reacciones solido-gas, el sólido presenta, durante el transcurso de la reacción, alteraciones, a veces importantes, de su estructura. Estos cambios, unas veces exteriores y visibles, y otros interiores afectan tanto a la estructura del sólido, y consecuentemente a sus propiedades de todo tipo, como a su comportamiento en la propia reacción.

Las causas principales de estos cambios son la variación de volumen molar al pasar del sólido reaccionante al sólido producto y las variaciones de temperatura producidas en la partícula por el calor de reacción. Los efectos serán tanto mayores cuanto mayores sean el incremento o decremento de volumen y el calor de reacción, si bien este último tiene mayor significación en el caso de reacciones exotérmicas.

La variación de volumen puede o no producir variación en el volumen total de la partícula. Si el radio de ésta permanece constante, lo que suele ser corriente, la variación de volumen va acompañada necesariamente de un cambio en la porosidad. Esto, a su vez, implica variaciones en la constante

---

(113) Otsuki, K. y Kunii, D., J. Chem. Eng. (Japan) 2 . 46 (1969)

(114) Fruehan, R.J., Met. Trans. 7 B . 537 (1976)

(115) DeBruijn, T.J., Soeravidjaya, T.H., Jong, W.A. y van den Berg, P.J., Chem. Eng. Sc. 35 . 1591 (1980)

efectiva de difusión, en la conductividad térmica efectiva, en el factor de tortuosidad de los poros y en los valores absolutos y relativos de las resistencias que se presentan a la reacción.

El aumento de temperatura, ya que los problemas para reacciones endotérmicas son prácticamente inexistentes, provoca alteraciones en las propiedades y el comportamiento del sólido y cambios, a veces muy profundos, en la estructura del sólido.

Una y otra causa exaltan los defectos inherentes a cualquier estructura física, produciendo vías de penetración preferente en el interior de la partícula, lo que a veces aumenta la velocidad de reacción. Cuando el tamaño de la partícula cambia como resultado de estas causas, los efectos pueden ser favorables o desfavorables, según que los efectos del aumento de temperatura y de la variación de volumen sean aditivos o parcialmente se contrapesen.

No obstante, cuando la temperatura del sólido sobrepasa la denominada temperatura de Tammann, aproximadamente la mitad de la temperatura de fusión, aparece como fenómeno característico la sinterización o consolidación de partículas sueltas por calentamiento para producir un sólido de mayor densidad y consecuentemente de menor volumen.

Por lo que se refiere a reacciones sólido-gas, el principal efecto de la sinterización es, por tanto, la disminución de la superficie específica y de la porosidad. Por tratarse de un proceso irreversible, la energía de activación de la sinterización es generalmente muy elevada, por lo que el proceso se acelera mucho con los aumentos de temperatura por encima de la temperatura de Tammann.

El fenómeno de la sinterización, de gran trascendencia en las industrias metalúrgicas y cerámicas, tiene también importancia en procesos químicos.

cos que tienen lugar a temperaturas relativamente altas en presencia de sólidos. En este sentido, la sinterización ha sido más estudiada por su efecto sobre los catalizadores que por las alteraciones que produce en las reacciones no catalíticas entre un sólido y un gas.

Se han propuesto diversos mecanismos para explicar la sinterización que, en general, pueden clasificarse en tres grandes tipos: flujo plástico, evaporación-condensación y difusión, pudiendo ser ésta superficial, en volumen o a lo largo de bordes de grano.

En la sinterización pueden distinguirse tres etapas consecutivas. Inicialmente se forman superficies de contacto entre las partículas y hay un cierto crecimiento de los puentes así creados. En la etapa intermedia se observa un engrosamiento de los puentes, con lo que el número de partículas se reduce, pero aumenta su tamaño, y finalmente los poros internos que quedan entre las partículas se hacen cada vez menores (116)

La disminución de superficie específica con la temperatura y el tiempo puede expresarse por la relación propuesta por Nicholson (117).

$$\frac{dS}{dt} = -D(T)(S - S_E) \quad [53]$$

en que  $D(T)$  depende de la temperatura según una ecuación tipo Arrhenius y  $S_E$  es el valor final de la superficie específica que se obtiene experimentalmente.

Para la etapa inicial de sinterización, German y Munir (118) han propuesto el uso de la ecuación

$$\left(\frac{S_0 - S}{S_0}\right)^\alpha = K(T)t \quad [54]$$

---

(116) Kuczynski, G.C., ed. Sintering and related phenomena, Gordon y Breach, Nueva York, (1967)

(117) Nicholson, D., Trans. Faraday Soc. 61 . 990 (1965)

(118) German, R.M. y Munir, Z.A., J. Am. Cer. Soc. 59 . 379 (1976)

que aparentemente da buenos resultados hasta una reducción del 50% de la superficie inicial.

Para la etapa intermedia, estimada a partir de aproximadamente

$\frac{S}{S_0} = 0,5$ , German (119) ha propuesto la expresión

$$\frac{d S}{d t} = B(T) S^{\beta} \quad [55]$$

en que  $\beta$  es una constante, mientras que Schaffler (120) sugiere, para ser utilizada en todo el proceso, la forma siguiente

$$\frac{d S}{d t} = - B_0' S_0^{1-\beta} S^{\beta} \exp \left( - \frac{E}{R' T} \right) \quad [56]$$

Ranade y Harrison (121) han correlacionado sus resultados sobre sinterización de mezclas de ZnO y ZnS usando la ecuación [53], mientras que Caillet y Harrison (122) han encontrado un mejor ajuste para sus datos sobre sinterización de MnS y MnO mediante la ecuación [56].

La reducción en porosidad puede ser estimada a partir de la bien conocida expresión de Coble (123) que predice que el cambio de porosidad depende linealmente del logaritmo del tiempo en condiciones isotérmicas. Kuczynski (124) ha propuesto una expresión para relacionar la porosidad, el tiempo y la temperatura de la forma siguiente:

$$\frac{d \epsilon}{d t} = - L(T) \epsilon \quad [57]$$

- 
- (119) German, R.M., J. Am. Cer. Soc. 61 . 272 (1978)  
 (120) Schaffler, W.G., Morgan, C.Z. y Wilson, J.N., J. Phys. Chem. 61.  
 . 714 (1957)  
 (121) Radane, P.V. y Harrison, D.P., Chem. Eng. Sc. 36 . 1079 (1981)  
 (122) Caillet, D.A. y Harrison, D.P., Chem. Eng. Sc. 37 .625 (1982)  
 (123) Coble, R.I., J. Appl. Phys. 32 . 793 (1961)  
 (124) Kuczynski, G.C. ed., Sintering and Catalysis, Plenum Press, Nueva York, 1975.



Es evidente que, para cambios pequeños de porosidad, el modelo debe aproximarse al modelo de granos, ya que la estructura inicial se modifica solo ligeramente con la reacción. Si la partícula es inicialmente muy porosa, ocurre también que el modelo de grano, con control de la reacción química o de la difusión a través del producto en el grano, cada vez debe cumplirse mejor.

Si, por el contrario, la partícula es muy poco porosa, la reacción es al principio muy lenta, acelerándose grandemente una vez iniciado el proceso de agrandamiento de los poros. Los resultados que se obtienen son semejantes a los dados por el modelo de zonas o por el modelo de núcleo decreciente.

Cuando la partícula se hace menos porosa con el tiempo de reacción, la constante de difusión disminuye y la reacción tiende a congelarse. Puede entonces observarse el valor de la conversión máxima que se puede alcanzar, lo que ocurre cuando la porosidad tiende a cero,

$$x_B \text{ max} = \frac{\epsilon_0}{1 - \epsilon_0} \left( \frac{p V_p - V_B}{V_B + V_I} \right) \quad [58]$$

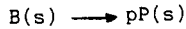
Esta conversión máxima será uniforme en toda la partícula cuando la reacción sea lenta, pero si la velocidad de reacción es muy elevada o simplemente es mayor que la velocidad de difusión el valor máximo se alcanzará en una capa relativamente fina en el exterior de la partícula.

En ausencia de sinterización, si hay variación en el volumen molar, los granos de una partícula o las partículas de una pastilla se esponjan o se encogen al aumentar la conversión. Numerosas datos experimentales (122) confirman que, aunque ello ocurra, la pastilla no suele cambiar de tamaño.

Puede ocurrir, en consecuencia, que la partícula, siempre de tamaño

constante, se haga más porosa o menos porosa al avanzar la conversión.

En el primer caso, si la reacción química se simplifica a



en que  $p < 1$ , las relaciones entre conversión y porosidad son

$$X_B = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{1 - \epsilon} \left( \frac{V_B - pV_p}{V_B + V_I} \right) \quad [59]$$

$$\epsilon = \epsilon_0 + (1 - \epsilon_0) X_B \left( \frac{V_B + V_I}{V_B - pV_p} \right) \quad [60]$$

en que  $V_B$ ,  $V_p$  y  $V_I$  son los volúmenes molares, respectivamente, de sólido inicial, de sólido producto y de inerte por mol de B.

Para la constante efectiva de difusión se puede emplear cualquiera de las correlaciones citadas anteriormente. La más sencilla es

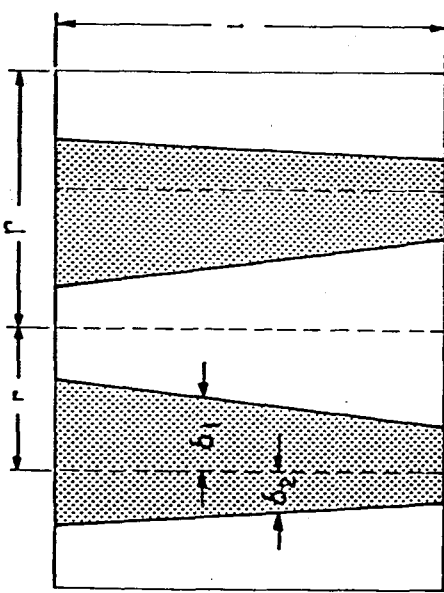
$$\frac{D_e}{D_{e0}} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad [61]$$

con lo que se dispone ya de uno de los datos necesarios para poder utilizar el modelo propuesto por Hartman y Coughlin (125), basado en los tiempos de conversión total de la partícula con la reacción química en el grano y la difusión entre granos como etapas controlantes.

El efecto de los cambios estructurales es suficientemente acusado en las reacciones sólido-gas para que en muchos casos las desviaciones respecto a los modelos enunciados anteriormente sean grandes. Los cambios de volumen, directos o indirectos, producidos por la reacción pueden ser estimados a par-

---

(125) Hartman, M. y Coughlin, R.W., A.I.Ch.E.J. 22 . 490 (1976)



$\delta_1 + \delta_2$  ESPESOR DE PRODUCTO

FIG. 10.— GEOMETRIA DEL PORO  
( $V_{\text{PROD.}} > V_{\text{REAC.}}$ )

tir de variaciones de las propiedades estructurales o introduciendo suposiciones complementarias en los modelos.

Los modelos en que se han introducido con mayor frecuencia modificaciones de la estructura son los de grano y los de poro. El primer intento de incorporación de las variaciones estructurales a un modelo parece haber sido debido a Gidaspow (126) al estimar el cambio en el volumen molar de los sólidos inicial y final e introducir esta corrección en el modelo de cierre de poros. En esta misma línea, Ramachandran y Smith (81), al elaborar su modelo de poro único, consideran también el cambio de volumen entre los sólidos reaccionante y producto.

El modelo solamente tiene en cuenta dos etapas: la difusión a través del producto y la variación superficial. La introducción de las densidades del sólido inicial y del producto se hace por medio de la variación del espesor del producto a lo largo de la longitud del poro al sustituir progresivamente al sólido reaccionante. Ello se aplica a las ecuaciones de cinética de desaparición del gas y de formación del producto, en un momento determinado, tal como se indica en la Fig. 10.

La conversión media en el poro viene así dada por

$$\bar{x}_B = \int_0^1 \left[ 1 - \frac{1 - \left(\frac{r}{\delta}\right)^2 (1 + \delta_2^*)^2}{1 - \left(\frac{r}{\delta}\right)^2} \right] dx^* \quad [62]$$

en que

$$x^* = \frac{x}{l} \quad \text{y} \quad \delta_2^* = \frac{\delta_2}{r}$$

---

(126) Gidaspow, D., Recent Developments in Separation Science, Li, N.N., ed., Chem. Rubber Co., Cleveland, 1972.

El poro se cierra o se abre con el tiempo según que la densidad del producto sea menor o mayor, respectivamente, que la del sólido reaccionante.

De la geometría del poro se deduce que

$$\delta + \delta = \Gamma - r$$

y de la estequiometría

$$(r - \delta_1)^2 = (1 - \Gamma) (r + \delta_2)^2 + \Gamma r^2$$

Con ello, el modelo tiene como parámetros principales el radio de poro  $r$ , su longitud  $l$ , el radio exterior del sólido asociado con el poro  $\Gamma$ , la difusividad efectiva del gas en la capa de producto  $D_{en}$  y la constante de velocidad de reacción  $k$ .

Para la predicción de estos parámetros puede suponerse que el poro es cilíndrico. Como radio de poro se puede emplear el valor medio, que para una partícula, viene dado por

$$r = \frac{2 V_g}{S_g}$$

y para el radio de sólido asociado, de la geometría del modelo

$$\varepsilon_o = \frac{\pi r^2}{\pi \Gamma^2} \quad \text{o sea} \quad \Gamma = \frac{r}{\sqrt{\varepsilon_o}}$$

Para la longitud, si la partícula y el poro del modelo han de tener

las mismas características difusionales, es decir, el mismo valor del módulo equivalente de Thiele, debe cumplirse que

$$1 = \frac{R}{3} \sqrt{\tau'}$$

en la que el factor de tortuosidad puede ser estimado por cualquiera de los métodos propuestos en la bibliografía.

La difusividad efectiva puede ser predicha mediante alguno de los modelos descritos a partir de la difusividad molecular. La constante de velocidad de reacción puede ser estimada a partir del valor de la velocidad al comienzo de la reacción. Para ello es necesario calcular su valor para los dos casos extremos de gran resistencia difusional, en que el factor de efectividad  $E$  viene dado por  $E = \frac{1}{\psi}$  y de resistencia difusional despreciable, en que  $E = 1$ .

El modelo explica conversiones máximas inferiores al 100% y da respuesta satisfactoria al hecho observado de la disminución del tiempo de conversión completa cuando el producto obtenido es más denso.

En el modelo de grano, las primeras modificaciones tendieron a incluir el cambio de volumen para ampliar la validez del modelo. Así, Hartman y Coughlin (125) han propuesto una relación entre la porosidad de la partícula y la conversión y Georgakis, Chang y Szekely (127) han confirmado la existencia de esta relación y han definido, para el caso de que el volumen

---

(127) Georgakis, C. Chang, C.W. y Szekely, J. Chem. Eng. Sc. 34 .  
. 1072 (1979).

molar del producto sea mayor que el sólido inicial, un valor crítico de la porosidad de éste que determina si hay o no conversión completa del sólido. Esto permite calcular el tiempo de obturación del poro en la superficie de la partícula cuando la porosidad inicial no es mayor que el valor crítico.

Ranade y Harrison (128) han aportado una valiosa contribución a la comprensión de las reacciones gas-sólido al introducir en el modelo de grano los efectos combinados de la sinterización y de los cambios producidos por la reacción química. Para ello describen las alteraciones de la partícula como variaciones de la superficie específica, magnitud, por otra parte, fácilmente medible y contrastable, en consecuencia, con los datos experimentales.

Para enlazar el modelo de grano con el comportamiento de la partícula en condiciones de sinterización, utilizan los resultados de Nicholson (117) sobre variación de la superficie específica de un sólido que sinteriza pero no reacciona y que conducen a la forma integrada de la expresión de Nicholson [53]

$$\frac{S(t) - S_E}{S_0 - S_E} = \exp [-D(T)t] \quad [63]$$

en que la superficie en el equilibrio  $S_E$  y la constante de sinterización  $D(T)$  dependen de la temperatura según una ecuación de Arrhenius y han de ser calculadas a partir de datos experimentales. Es precisa además una relación entre la superficie y el radio de grano, que, en el caso de suponer los granos esféricos, iguales e impermeables, como ocurre en el modelo de grano, viene dada por

$$S = \frac{3}{r \rho} \quad [64]$$

---

(128) Ranade, P.V. y Harrison, D.P., Chem. Eng. Sc. 34 . 427 (1979)

Sin embargo, es necesario conjuntamente apreciar la variación de la superficie específica por la reacción química pero sin sinterización, para lo que Ranade y Harrison proponen la ecuación

$$\frac{S(X_B) - S_p}{S_B - S_p} = (1 - X_B)^c \quad [65]$$

Para tener en cuenta ambos efectos, reacción y sinterización, puede usarse entonces la relación

$$\frac{S(X_B, t) - S_p(t)}{S_B(t) - S_p(t)} = (1 - X_B)^d \quad [66]$$

En esta ecuación se supone que el producto sólido y el sólido inicial tienen igual comportamiento en la sinterización y que, por ello,  $S_B(t)$  y  $S_p(t)$  varían con el tiempo según la expresión [63] y tienen igual constante cinética. Evidentemente, los límites de los valores de la superficie específica son

$$S(0,0) = S_{B_0} \text{ y } S(1,\infty) = S_p$$

la reacción química puede producir un aumento o una disminución de la superficie específica, según sean los volúmenes molares del sólido reaccionante y del producto, mientras que la sinterización resulta siempre en una disminución, con lo que el efecto global en la mayoría de las reacciones, será una reducción de superficie. Solo en algunos casos hay compensación de efectos con variación nula de la superficie y raramente se ha observado aumento de superficie.

En la Fig. 11 se presenta un esquema de la forma en que se desarrolla la sinterización, que globalmente puede considerarse como la fusión de varios granos para dar uno mayor.



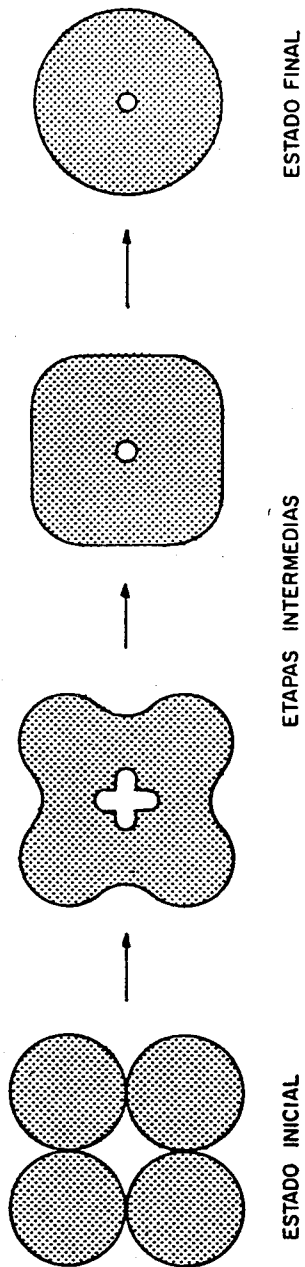


FIG. 11.- SINTERIZACION

Al comienzo de la reacción la superficie de los granos cambia tanto por la propia reacción como por la sinterización. De acuerdo con el modelo de grano, en el comienzo el radio del núcleo sin reaccionar es el mismo radio del grano y ello ocurre en toda la partícula. A partir de ese momento el radio del núcleo sin reaccionar puede aumentar de tamaño al principio, pero como la conversión completa significa desaparición del núcleo sin reaccionar es preciso que después este núcleo vaya disminuyendo con el tiempo. Como en la partícula la conversión es mayor en el exterior, se requiere establecer una variación radial del núcleo sin reaccionar que vaya desde un valor bajo en la zona de la partícula próxima a la superficie hasta un valor próximo al del núcleo en el interior. Este modelo modificado se da en la Fig. 12.

El planteamiento de Ranade y Harrison equivale al primitivo del modelo de grano en cuanto a las ecuaciones finales obtenidas, pero su aplicación es muy diferente por cuanto, al mismo tiempo, hay que considerar la variación de la difusividad efectiva y del radio del núcleo del grano sin transformar tanto con el tiempo como con el radio de la partícula.

En la resolución numérica del sistema de ecuaciones diferenciales, Ranade y Harrison utilizan las ecuaciones [64] y [66] con el fin de calcular el cambio en el radio de grano, el modelo de distribución arbitraria de poros para la difusividad efectiva y una función lineal con la conversión para la porosidad. De igual manera se atribuye a la densidad del grano una variación lineal de la conversión.

Una prueba de la validez de este modelo modificado del grano puede consistir en la evaluación de las influencias de las resistencias existentes en las etapas supuestas. Las resistencias involucradas son la difusión externa, la difusión entre los poros, la difusión en el producto y la reacción química.

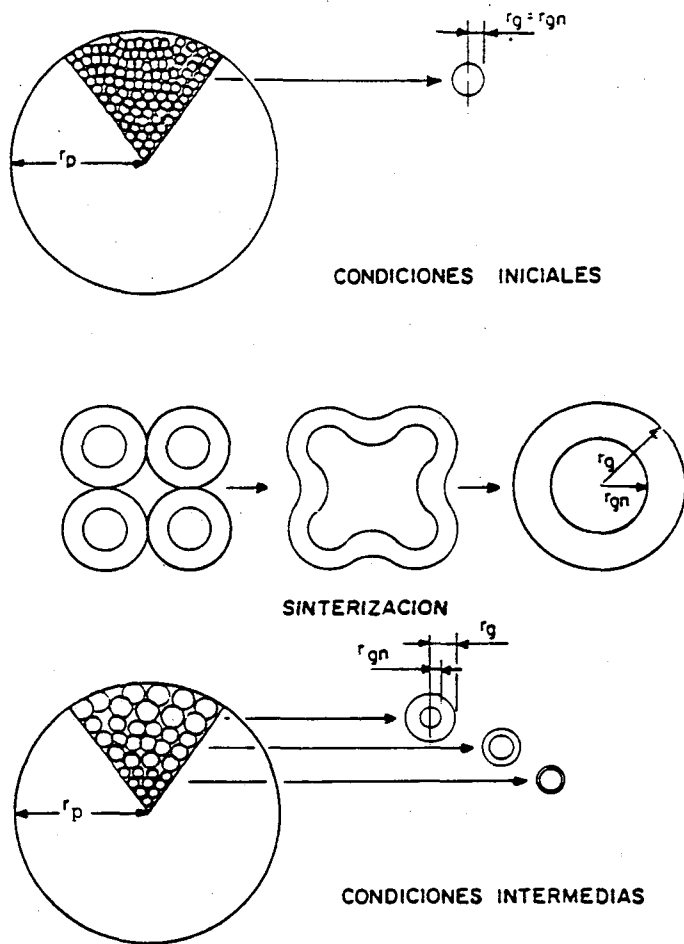


FIG.-12. MODELO DE GRANO DE PROPIEDADES VARIABLES CON EL TIEMPO

química. Cada una de ellas puede ser estudiada en función de los números adimensionales que las representan.

La resistencia a la difusión externa e interna puede expresarse en función del número de Biot de transferencia de materia,  $\frac{k_G r_p}{D_e}$ . Normalmente, este número es suficientemente alto en ensayos de laboratorio como en condiciones reales de funcionamiento para que esta resistencia pueda ser considerada como despreciable.

Aunque en el modelo de grano la resistencia a la difusión del gas hasta llegar a los granos suele ser despreciable, se obtiene una confirmación de la importancia de la difusión frente a la de la reacción química por el valor del módulo de Thiele, que mide la relación entre las velocidades de reacción y de difusión. Es evidente que en este caso hay dos módulos de Thiele, uno para el grano y otro para la partícula. Es necesario definir también un parámetro que tenga en cuenta la velocidad de sinterización. En este modelo el parámetro viene dado por la relación entre las constantes cinéticas de la sinterización y de la reacción química.

Mediante el modelo se obtiene claramente un límite para la conversión cuando el parámetro de sinterización es suficientemente alto y resultan también distribuciones radiales de conversión notablemente diferentes a cuando predomina el efecto de la reacción química.

Ranade y Harrison (121) han confirmado experimentalmente este modelo en el sistema ZnS-ZnO, usando parámetros evaluados previamente por Gibson y Harrison (129) para la reacción química y los parámetros de sinterización que determinaron experimentalmente. En los experimentos se demostró que el modelo basado en el cambio de actividad superficial con el tiempo describe apropiadamente la reacción química y la sinterización ocurriendo simultáneamente. El modelo se ajusta notablemente mejor que el modelo de grano espe-

---

(129) Gibson, J.B. y Harrison, D.P. Ind. Eng. Chem. (Proc. Res. Dev.) 34 .  
. 427 (1979)

cialmente a conversiones elevadas en la zona de temperaturas altas, en que la resistencia a la difusión en el grano es muy pequeña, como a temperaturas bajas.

Una simplificación posterior, debida a Caillet y Harrison (122), sustituye la ecuación [66], de dos constantes a determinar experimentalmente por la expresión

$$S = \frac{S_0 (1 - \bar{x}_B) + \frac{\bar{x}_B \gamma' \epsilon_p S_D}{\epsilon_B}}{(1 - \bar{x}_B) - \frac{\bar{x}_B \gamma' \epsilon_p}{\epsilon_B}} \quad [67]$$

en que  $\gamma' = \frac{p \epsilon_B M_P}{b \epsilon_P M_B}$  es un factor de variación de volumen y  $S_D$  es la superficie específica del sólido totalmente convertido, pero sin sintetizar, obtenible experimentalmente o por extrapolación de diversos valores de  $S$  en función de la conversión.

En el sistema MnO—MnS la sinterización de MnO puede ser descrita por la ecuación de Nicholson [63] o por la ecuación [66] dando ésta mejores ajustes a los datos experimentales.

El modelo de granos ha sido también empleado para tener solamente en cuenta el cambio de volumen. Así, Garza y Dudukovic (130) describen un modelo de grano de tamaño variable del que dan expresiones para los dos casos de aumento o disminución del volumen del sólido como consecuencia de la reacción. Lindner y Simonsson (131) comprueban que los modelos de poro único y de grano de tamaño variable no pueden concordar con los resultados experimentales cuando hay grandes diferencias de densidad entre el producto y el sólido inicial, por lo que proponen tres modelos que dan satisfacción a la condición esencial de que la velocidad de reacción ha de ser nula cuando se ha conseguido la conversión completa de la partícula o se ha producido el cierre de los poros

---

(130) Garza, O. y Dudukovic, M.P., Chem. Eng. Sc. 36 . 1257 (1981)

(131) Lindner, B. y Simonsson, D., Chem. Eng. Sc. 36 . 1519 (1981)

El primer modelo se basa en el de Petersen, convenientemente modificado para tener en cuenta el aumento de espesor producido por la formación del compuesto sólido. El segundo se obtiene del anterior cambiando los espacios que ocupan el sólido y los poros, es decir, el sólido es un entramado de barras cilíndricas con intersecciones distribuídas al azar. El tercero se basa en el modelo de granos y describe la estructura inicial del sólido como un agregado de esferas con un cierto grado de sinterización. Mediante la hipótesis de que la reacción no altera el número de partículas por unidad de volumen y razonamientos geométricos, el modelo llega a establecer una relación entre conversión, radio de la partícula y tiempo. El modelo se reduce al grano de tamaño variable en determinadas condiciones.

### Estabilidad

Cuando se examina el transcurso de una reacción no catalítica entre un sólido y un gas se encuentra que propiamente no puede hablarse de estado estacionario. No hay constancia de composición de la partícula, solamente como aproximación se puede considerar que la composición del gas no varía con el tiempo a lo largo de los poros del sólido y raramente la distribución radial de temperaturas permanece fija. Todo en la reacción es así transitorio. Por ello es difícil hablar de estabilidad y más bien debiera decirse estabilidad aparente o inestabilidad de corta extensión.

Las ideas básicas sobre estabilidad, en el sentido anterior, de este tipo de reacciones han sido tomadas de las correspondientes reacciones heterogéneas catalíticas, en las que sí que pueden encontrarse verdaderos estados estacionarios y verdaderas inestabilidades. En todo caso, lo que sigue tiene importancia en cuanto atañe tanto a la interpretación de los datos de laboratorio obtenidos en investigaciones experimentales y a la comprobación

del modelo ensayado de reacción como al diseño del equipo o reactor en que haya de llevarse a cabo prácticamente la reacción de que se trate.

Los tipos observados de inestabilidad de estas reacciones pueden ser agrupados en tres clases genéricas: geométrica, térmica y cinética.

La inestabilidad geométrica puede ser debida a defectos en la estructura del sólido reaccionante o producidos durante la reacción o a la forma en que la velocidad de reacción depende del espesor y propiedades térmicas y de difusión del sólido inicial y del producto. Las irregularidades en la estructura macroscópica del sólido inicial o los defectos en su red pueden inducir la formación de grietas, cavidades y caminos preferentes, en general, lo que conduce inevitablemente a efectos anormales sobre la conversión y la temperatura, que, a su vez, según el carácter de la reacción, pueden autolimitar la extensión del comportamiento anormal o, por el contrario, multiplicar su desarrollo, esto es, lo que se suele designar como el disparo de la reacción.

El segundo tipo de inestabilidad geométrica fué descrito primeramente por Cannon y Denbigh (132) en la reacción  $ZnS \rightarrow ZnO$  y depende de cómo varía la velocidad de reacción por unidad de superficie con el espesor de producto formado y de la exotermicidad de la reacción. Cuando se produce una anomalía en el frente o zona de reacción de tal manera que haya un aumento en el espesor del producto, si la velocidad de reacción disminuye al aumentar el espesor, el efecto se atenúa, pero si la reacción aumenta, el efecto es acumulativo y la conversión en esa zona aumenta. Para reacciones fuertemente exotérmicas, la velocidad de reacción aumenta todavía más por la acción de la temperatura, que en esa zona es más elevada que en el resto, y todo

---

(132) Cannon, K.J. y Denbigh, K.C., Chem. Eng. Sc. 6 . 155 (1957)

ello conduce a cuñas de conversión acentuada en la partícula. En escala mayor, algunas de las desigualdades en la combustión de troncos en chimenea son achacables a este tipo de inestabilidad.

En general, solamente las grandes deformidades o defectos suelen producir efectos observables de inestabilidad geométrica.

El análisis efectuado por Cannon y Denbigh prueba que la inestabilidad térmica se produce cuando los balances de calor generado en el sólido y perdido a través de la superficie dan origen a un punto inestable. La condición para que ello ocurra, utilizando el modelo de núcleo decreciente para definir la reacción es que el factor de efectividad de la reacción debe aumentar con la conversión, es decir,

$$\frac{dE}{dX_B} > 0$$

La inestabilidad térmica se presenta solamente en reacciones exotérmicas y su importancia crece con el valor del calor de reacción. En estos casos, un balance de calor entre la partícula y el gas conduce a la ecuación de Damköhler

$$T - T_s = \left[ \frac{(-\Delta H) D_e}{k_e} \right] (C_{AG} - C_A) \quad [68]$$

que da la temperatura de la partícula en función de las concentraciones del gas. Si el balance se establece en una zona próxima a la del frente de reacción en que  $C_A = 0$ , se tiene la temperatura máxima de la partícula porosa

$$T_{\max} = T_s + \left[ \frac{(-\Delta H) D_e}{k_e} \right] C_{AG} \quad [69]$$



Para la partícula como conjunto las velocidades de generación y de pérdida de calor dan origen, respectivamente, a una curva sigmoide y a una recta cuando se expresan en función de la temperatura, como se indica en las Figs. 13 y 14.

La Fig. 13 corresponde a valores diversos de la temperatura exterior del gas y la Fig. 14 a temperatura constante.

Puede observarse que cuando la temperatura exterior es muy baja,  $T_0$ , o muy alta  $T_0''''$ , solo hay un punto estable, 1 y 9, respectivamente, en que el calor generado es igual al perdido. Las restantes condiciones dan origen a situaciones inestables. La situación más general, común, por otra parte, con otras bien conocidas como la de los reactores químicos tipo tanque, es la definida por la recta C, temperatura del gas  $T''$ , que da origen a tres puntos, 3, 5 y 7. De ellos el punto 5 es inestable en el sentido de que una disminución o un aumento de temperatura hacen pasar al sistema a los puntos 3 y 7, respectivamente. Las condiciones que deben satisfacerse en este punto son:

$$Q_g > Q_p \quad [70]$$

$$\frac{\partial Q_g}{\partial T} > \frac{\partial Q_p}{\partial T} \quad [71]$$

El cambio con el tiempo de la distribución de temperaturas en la partícula puede producir fenómenos anormales de inestabilidad debidos a la existencia de varios estados estacionarios posibles (133) (134). El problema es una extensión de lo tratado anteriormente para el caso de catalizadores sólidos (62). El primer estudio fué realizado por Frank-Kamenetski al anali-

---

(133) Ishida, M. y Wen, C.Y., Chem. Eng. Sc. 23 . 125 (1968)

(134) Wen, C.Y. y Wang, S.C., Ind. Eng. Chem. 62. 30 (1970)

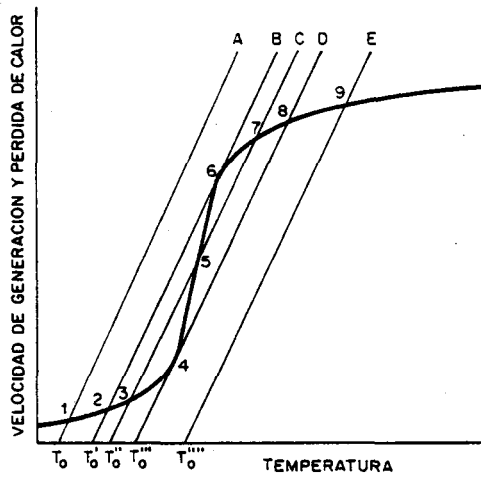


FIG. 13.

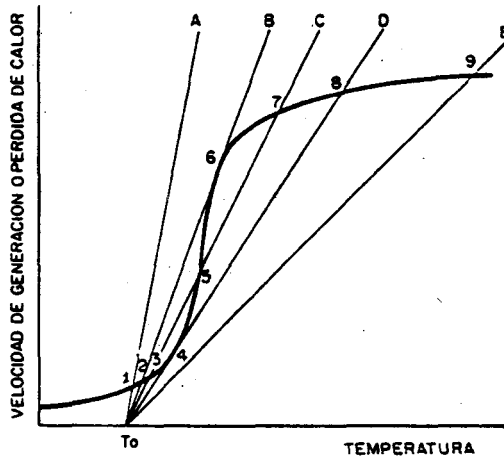


FIG. 14.

zar la transmisión de calor a través de la película gaseosa en una reacción catalítica gas-sólido (135). La cuestión es aquí más complicada por el carácter transitorio de los balances de generación y pérdida de calor de la partícula y porque el núcleo sin reaccionar de la partícula se hace menor con la reacción. Cualitativamente el cambio puede seguirse por la Fig. 15, en que se representa el calor generado o perdido por la partícula en función de la temperatura para conversiones diferentes (A  $\rightarrow$  B  $\rightarrow$  C  $\rightarrow$  D).

Durante la reacción la conversión aumenta y cambian la curva de generación de calor y la recta de calor perdido, aunque la fase gaseosa tenga composición y temperatura constantes.

Al comienzo de la reacción (situación A) hay una sola condición de funcionamiento estacionario señalada por el punto 1. Al aumentar la conversión puede alcanzarse (situación B) un punto tal como el 2 del que puede saltarse al 3, lo que equivaldría al punto de ignición de las reacciones catalíticas. Con el aumento de la conversión (situación C) se volvería a una condición estacionaria señalada por 4 y después (situación D) a 5, que constituye un punto de extinción o apagado de la reacción al pasar a 6. Evidentemente, este tratamiento es solo aproximado y resulta difícil establecer criterios seguros de estabilidad de estas reacciones.

Cuando estos fenómenos se expresan en función del factor de efectividad y de la conversión se obtienen las curvas de las Figs. 16 y 17.

La Fig. 16 corresponde a un proceso de "ignición". La reacción comienza en el punto A, siendo entonces controlante la reacción química -valores del factor de efectividad próximos a la unidad- y pasa desde B a C, zona

---

(135) Frank-Kamenetski, D.A., Diffusión and Heat Exchange in Chemical Kinetics, Princeton Univ. Press, 1955.

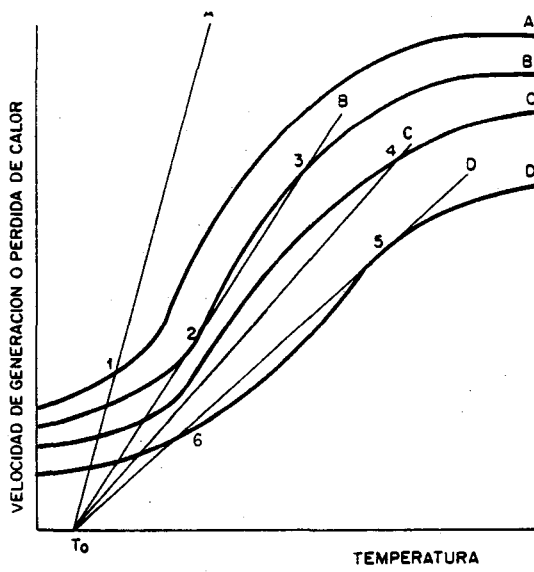
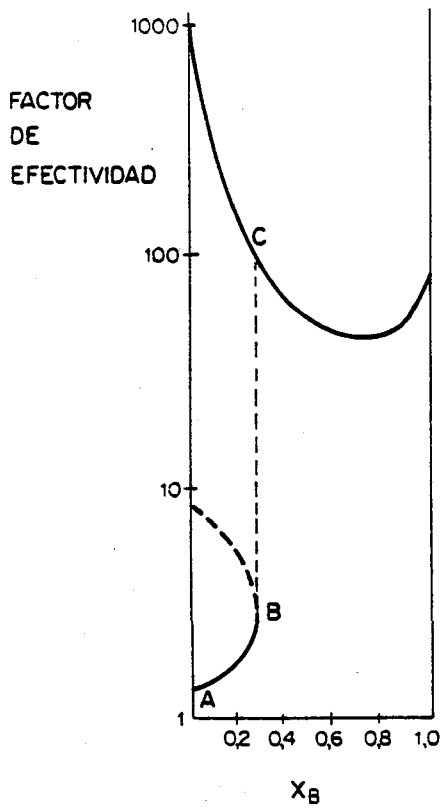
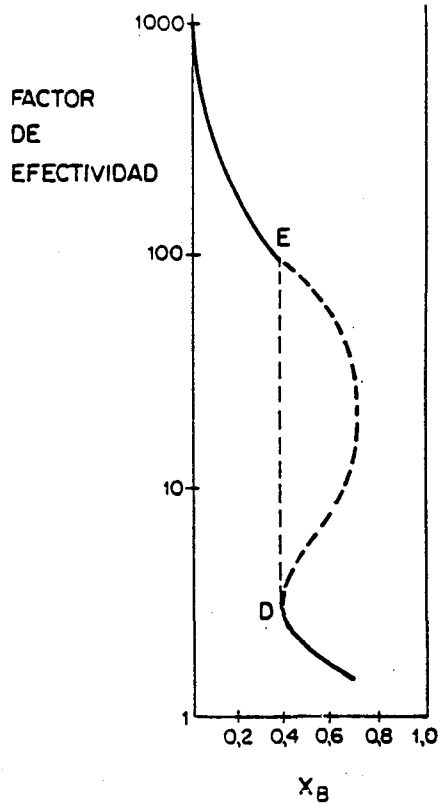


FIG. 15.



IGNICION

FIG. 16



EXTINCION

FIG. 17

de un gran valor del factor  $y$ , por tanto, controlada por la difusión en el producto. Esto equivale a lo que en las Figs. 13 y 14 sería un transcurso como el dado por los puntos 3 - 4  $\rightarrow$  8 - 9; B y C en la Fig. 16 corresponden a los 4 y 8 en las Figs. 13 y 14 y a los puntos 2 y 3 de la Fig. 15.

Por el contrario, la Fig. 17 representa un proceso de "extinción". La partícula en una situación de control de la difusión en el sólido se mueve hasta E y de ahí salta a D, en que la reacción química predomina. Esto equivale en las Figs. 13 y 14 a la gradación 9, 8, 7, 6,  $\rightarrow$  2, 1, por lo que los puntos 6 y 2 de estas figuras equivalen a los E y D de la Fig. 17 y a los 5 y 6 de la Fig. 15. Debe señalarse que en la realidad las transiciones deben ocurrir durante un espacio de tiempo definido y no instantáneamente como el modelo indica. Es también importante aclarar que el paso de un régimen controlado por la reacción química a otro en que es más importante la difusión permite, por lo que significa de brusco aumento de la velocidad de reacción, la aparición de inestabilidades geométricas. El cambio inverso evidentemente las impide.

La temperatura del gas influye grandemente en lo que sucede en la pastilla. Considerando tres situaciones de baja, media y alta temperatura, se obtienen los esquemas de las Figs. 18, 19 y 20, en que la temperatura aumenta de 18 a 19 y de 19 a 20. En la Fig. 18 se representa un estado inestable dado por la línea B de puntos, siendo las líneas A y C los estados estables correspondientes, A el controlado por la difusión y C el controlado por la reacción química. Si se eleva la temperatura del sólido por encima de la correspondiente a la línea B, el sistema evoluciona pasando a A con lo que la velocidad de reacción aumenta grandemente. Este comportamiento explica el fenómeno conocido de que un trozo grande de carbón en atmósfera inerte arde hasta consumirse al ponerse en contacto con aire.

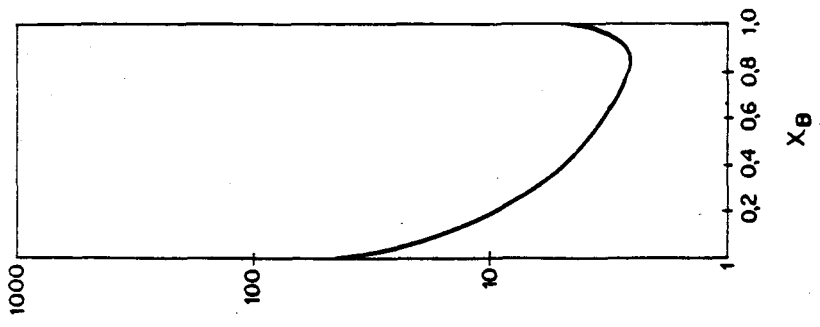


FIG. 20

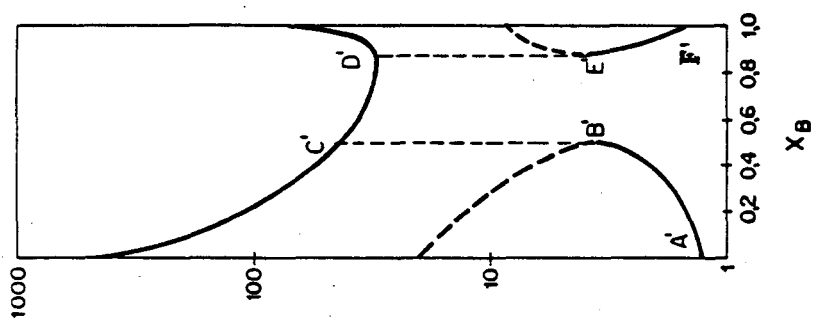


FIG. 19

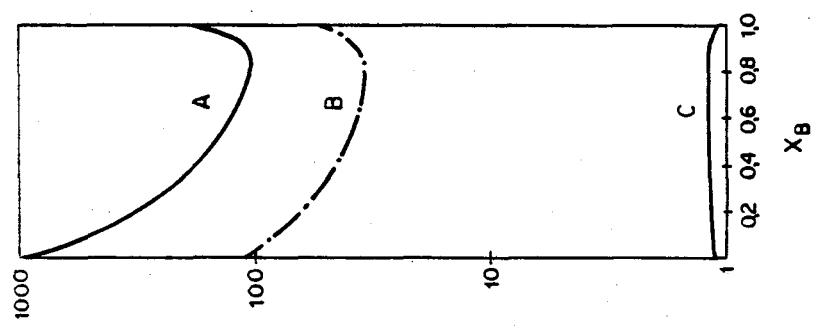


FIG. 18

E



A una temperatura más elevada, como en la Fig. 19, la curva C ha ascendido, poniéndose en contacto con B y eventualmente uniéndose para producir una situación en que partiendo de A' se llega a B', donde se produce un fenómeno de "ignición" hasta C'; sigue hasta D' y allí la "extinción" lleva el sistema a E' primero y a F' después. Dos características deben ser mencionadas aquí. La primera que el paso de A' a B' se hace con una rápida variación del factor de efectividad lo que implica la posibilidad de inestabilidad geométrica. La segunda que la "extinción" se hace a valores relativamente altos de la conversión.

A temperaturas muy altas no hay más que una sola línea, lo que define siempre un control de la difusión en el sólido.

La transición de calor desde la partícula al gas es también importante para explicar hechos experimentales de inestabilidad. A valores elevados del módulo de Nusselt y bajas conversiones solo hay control de la reacción química. Esto puede ocurrir cuando la pérdida de calor supera al calor generado -tamaños pequeños- y permite explicar que no ardan trozos de carbón no demasiado grandes calentados en atmósfera inerte y puestos en contacto con aire o que se apaguen los ya encendidos si su tamaño no alcanza un valor determinado.

Los fenómenos de inestabilidad térmica son de gran trascendencia en el diseño de reactores químicos, ya que permiten explicar aumentos súbitos de la velocidad de reacción y, en consecuencia, de la temperatura y de la presión en puntos determinados con los riesgos que a ello van anejos. Aunque en el diseño se utilizan factores correctivos empíricos conviene explorar y conocer las posibilidades de inestabilidad a fin de evitarlas, corregirlas o atenuar sus defectos

Las inestabilidades cinéticas están asociadas con los cambios de mecanismo controlante en el desarrollo de la reacción. Estos cambios son debidos en algunos casos a la intervención de más de una etapa en la velocidad global y a la variación de las influencias de estas etapas a medida que aumenta la conversión del sólido.

A lo anterior se suman frecuentemente los cambios locales de temperatura asociados a la transformación del sólido reaccionante, por lo que pueden aparecer fenómenos de aumento o disminución de la velocidad global de reacción. Debe mencionarse también que en algunos sistemas complejos se producen oscilaciones aparentes de composición, debidas a la formación y descomposición de compuestos intermedios, que provocan alteraciones de forma, apariencia y peso de la partícula.

Los fenómenos de inestabilidad a pesar de su importancia, han sido hasta ahora poco estudiados de manera sistemática.

## C O N C L U S I O N

Tras esta larga, pero forzosamente incompleta exposición, uno pudiera preguntarse como Cervantes, "¿Qué grandeza es mandar en un grano de mostaza?" ¿Por qué tanto interés en saber cómo se comporta un pequeño trozo de materia, una partícula de polvo, una pequeña brizna sólida que se consume al arder o se convierte en humo pasajero, en niebla o en hollín?. Difícil es dar contestación a cuantos pensamientos pudieran expresarse para exaltar el valor de lo mínimo y de su repercusión en el conocimiento. Partículas, granos, simientes, todos ellos llevan en sí el germen de lo grande. Un grano, una partícula son semillas donde el futuro se desarrolla. En la correcta comprensión del grano inicial está la explicación de lo que ocurre después. Primero, por tanto, hay que observar y distinguir, experimentar y analizar y solo cuando se ha comprendido y entendido es posible agrupar y sintetizar, teorizar y generalizar.

Así aquí, en lo que habeis tenido la paciencia de escuchar, se ha tratado de exponer cómo se aborda hoy el estudio de un tipo de reacciones químicas muy importante y muy empleado en la industria y en nuestra vida diaria como es el que ocurre entre un sólido y un gas. Se ha intentado presentar, simplifícadamente, las etapas por las que debe transcurrir esta reacción y remarcar las diferencias que la presencia del sólido introduce respecto a las reacciones químicas corrientes que tienen lugar en una sola fase. Por ello se ha insistido en puntos que afectan a sus equilibrios químicos, a la aplicación de la ley de las fases y a la gran dependencia que presentan todos los resultados de cómo es el sólido y cual ha sido su historia desde su preparación u obtención inicial.

Pero donde se ha puesto un mayor énfasis ha sido en los aspectos cinéticos. La propia esencia de una reacción química entre un sólido y un gas es que el fenómeno tiene siempre un carácter transitorio. No hay constancia de comportamiento, ni un periodo que pueda considerarse como estacionario. En cada momento las condiciones son distintas y de ahí la gran importancia que en estas reacciones tiene la transferencia de materia -cómo entran y salen los reaccionantes y los productos-, la generación o absorción de calor y su extracción o aportación, la quimiadsorción de los componentes gaseosos y sobre todo las estructuras del sólido inicial y de los productos sólidos finales.

También con cierto detalle se resumen las características más notables de los modelos hasta ahora empleados para simular cuali y cuantitativamente este tipo de reacciones. Para ello se parte de los dos tipos extremos de conversión superficial y de conversión uniforme de la partícula y se introducen después los modelos generales más ajustados a la realidad denominados de zonas, de granos y de poros, en los que se tienen en cuenta los fenómenos de difusión de los gases en los poros de la partícula, los cambios estructurales del sólido y la existencia en muchos casos de reacciones químicas de cinética compleja.

Por su importancia se destacan finalmente dos aspectos muy típicos de estas reacciones como son las alteraciones en la macroestructura del sólido y las inestabilidades de diverso tipo, debidas ambas al cambio de volumen molar de reaccionantes y productos y a los fenómenos secundarios que acompañan a la generación puntual del calor.

En resumen, puede decirse que hay comprensión de los fenómenos que ocurren en la interacción física y química de una partícula aislada con un gas y que, según la reacción considerada y las condiciones en que tiene lu-

gar, puede aplicarse alguno de los modelos descritos con lo que puede hallarse la relación necesaria entre conversión, tamaño y tiempo.

Sin embargo, la aplicación práctica de este conocimiento a una escala mayor requiere considerar otros varios aspectos.

El primero es la presentación del sólido. En los modelos estudiados se suponen formas geométricas sencillas y tamaños idénticos de partícula. En la práctica, hay siempre una variedad de formas y tamaños que depende de la historia precedente del sólido en cuanto a origen y tratamientos posteriores. Mediante el modelo seleccionado y la forma y distribución de tamaño de las partículas se precisará el valor de la conversión media teniendo en cuenta la relación conversión-tiempo-tamaño y el tiempo de residencia en el recinto -reactor- en que se lleve a cabo la reacción.

El segundo aspecto consiste en la determinación de este tiempo de residencia según que el proceso sea continuo o discontinuo y según la forma en que se realice el movimiento del sólido y del gas y tenga lugar el contacto entre ambos. La elección del tipo de reactor depende de muchas otras variables de tipo técnico y económico, además de las consideradas aquí. El contacto entre las dos fases condiciona a su vez la forma en que varía la concentración del gas y la conversión del sólido, por lo que deben plantearse en el sistema los correspondientes balances macroscópicos de materia, calor y, si procede, de impulso mecánico entre las fases sólido y gas.

El tercer aspecto se refiere a los intercambios de calor y materia con el exterior, ya que en muchos casos de interés práctico es preciso aportar o extraer calor del recinto, así como introducir o extraer componentes químicos del sistema reaccionante o sustancias inertes.

Después de tener en cuenta este conjunto de características que con-

dicionan la realización práctica de la reacción, es necesario considerar la estabilidad del sistema y su comportamiento en situaciones transitorias y finalmente su optimación para no olvidar que en la técnica la variable final es siempre económica.

Es evidente que los interrogantes que plantea una reacción sólido-gas no pueden contestarse de manera total en el día de hoy. La panorámica que habeis escuchado es, o trata de haber sido, un despertar de inquietudes, un paso más en el camino del conocimiento y también un ejemplo en la aplicación de la investigación científica a las actividades industriales de la Química.

He dicho.

## NOMENCLATURA

A,	gas reaccionante
a,	coeficiente
B,	sólido reaccionante
b,	coeficiente estequiométrico de B
c,	concentración
D,	constante de difusión
F,	factor de forma de la partícula
G,	sólido producto
g,	coeficiente estequiométrico de G
h,	coeficiente de convección de calor
j,	correlación de transmisión de calor y de transferencia de materia
k,	constante de velocidad de reacción
$k_e$ ,	conductividad térmica efectiva
$k_G$ ,	coeficiente de transferencia de materia
$k(T)$ ,	conductividad térmica a la temperatura T
l,	longitud efectiva de poro
M,	masa molecular
N,	flujo molar de gas
P,	producto sólido
p,	coeficiente estequiométrico de P
Q,	calor generado o perdido
q,	flujo de calor
R,	radio de partícula
$R'$ ,	constante de los gases
r,	distancia a lo largo del radio

$(r_B)$ ,	velocidad de reacción del sólido
S,	superficie
T,	temperatura
t,	tiempo
u,	velocidad del gas
V,	volumen
$X_B$ ,	conversión del sólido
x,	fracción molar

#### SUBINDICES

A,	gas reaccionante A
B,	sólido reaccionante
C,	gas
e,	efectivo
G,	gas
g,	grano
K,	Knudsen
n,	núcleo sin reaccionar
O,	inicial
p,	partícula
s,	superficie de la partícula



LETRAS GRIEGAS

$\alpha$  , coeficiente de la ecuación de Elovich.

$\beta$  , módulo de incremento de temperatura,  $(\frac{(-\Delta H)_B D_e C_{Ao}}{k_e (T_o)})$

$\gamma$  , módulo de Arrhenius,  $\frac{E}{R' T_o}$

$\gamma'$  , factor de volumen,  $\frac{p \rho_B M_p}{b \rho_p M_B}$

$\delta$  , parámetro de cambio de densidad de la reacción,  $\frac{\rho_B}{\rho_p} \frac{p M_p}{b M_B} \frac{1}{1 - \epsilon}$

$\epsilon$  , porosidad del sólido.

$\Psi$  , módulo de Thiele.

$\zeta$  , radio adimensional,  $\frac{R_o S_o}{1 - \epsilon_o}$

$\eta$  , radio adimensional,  $\frac{r}{R} , (\frac{S_p}{F_p V_p}) r$

$\theta$  , temperatura adimensional,  $\frac{T}{T_o}$

$\theta'$  , fracción de superficie cubierta.

$\lambda$  , parámetro estructural

$\Gamma$  , radio del sólido asociado al poro.

$\mu$  , módulo de calor,  $\frac{h (T_s - T_o)}{b (-\Delta H)_B D_e C_{Ao}} \frac{F_p V_p}{S_p}$

$\nu$  , coeficiente estequiométrico.

$\xi$  , tiempo adimensional,  $b k(T_o) C_{Ao}^m C_{Bo}^{n-1} t$

$\rho$  , densidad.

$\sigma$  , módulo de Thiele modificado,  $\frac{F_p V_p}{S_p} \sqrt{\frac{(1 - \epsilon) k C_{Ao}^{n-1}}{D_e} \frac{S_g}{V_g}}$

$\tau$  , tiempo de conversión completa de la partícula.

$\tau'$  , tortuosidad de los poros.

$|\tau|$  , tiempo adimensional,  $\frac{b k C_{Ao}^n}{\rho} \frac{S_g}{F_g V_g} t$

$\phi$  , módulo de Thiele modificado,  $\sqrt{\frac{R^2 k (T_o) C_{Ao}^{n-1} C_{Bo}}{D_e}}$

$\chi$  , relación tiempo a tiempo de conversión completa para  $\sigma \rightarrow \infty$ .

$\Omega$  , módulo cinético,  $a^m b^n$ .

$\Omega_1$  , módulo cinético modificado.

$\omega$  , tiempo adimensional,  $\frac{k C_A^n S_o t}{1 - \epsilon_o}$

DISCURSO DE CONTESTACION

POR EL ACADEMICO NUMERARIO

EXCMO. SR. D. CARLOS SANCHEZ DEL RIO Y SIERRA

Excmo. Sr. Presidente

Excmos. Sres. Académicos

Señoras y Señores:

Como es indudable que existen Académicos más cualificados que yo para glosar el excelente discurso que acabamos de escuchar, mi designación por nuestro Presidente para contestar a este acto, es un gesto de delicadeza que deseo agradecer muy en primer lugar. Sabedor de la amistad que me une con el recipiendario desde hace treinta y cinco años ha pensado acertadamente Don Manuel Lora-Tamayo que me produciría satisfacción ser yo quien diese al nuevo Académico la bienvenida a esta casa que desde hoy es la suya.

Siguiendo la costumbre he de comenzar presentando la figura de Luis Gutiérrez Jodra. Nació en Madrid en 1922 de familia alcarreña y estudió el bachillerato en el Instituto Nacional de Guadalajara. Obtenido el grado de bachiller cursó simultáneamente los estudios de Magisterio en la Escuela Normal de Guadalajara y los de Licenciatura en Ciencias Químicas en la Universidad de Madrid. Licenciado en 1945, obtuvo el Doctorado en Química Industrial en 1949 y un nuevo Doctorado en Ciencias Químicas algunos años después. Durante la Licenciatura y parte del Doctorado fué becado por la Diputación Provincial de Guadalajara.

La vocación por la docencia y por la Química aplicada que aparece ya en su juventud condicionó definitivamente la trayectoria vital de Luis Gutiérrez Jodra. Cuando lo conocí en 1949 era Ayudante de Clases prácticas en la Universidad y se había incorporado al pequeño grupo que dos años después se convirtió en la Junta de Energía Nuclear y del cual yo también formaba parte.

En un lugar enseñaba (a nivel modesto de Ayudante) y en el otro ejercía profesionalmente como químico industrial. Son dos actividades que ha realizado simultáneamente hasta fecha reciente. Pero como la simultaneidad en el discurso es imposible habré de describirlas separadamente.

Fué Profesor Adjunto de Físico-Química de los procesos industriales de 1949 a 1955 con excepción del Curso 1951-52 que pasó en la Universidad de Chicago en cuyo Departamento de Química también dictó conferencias. En 1955 obtuvo, por oposición la Cátedra de Química Técnica de la Universidad de Valladolid; era cátedra de nueva creación por lo que tuvo que organizar todas las enseñanzas de Química aplicada en la Facultad. En 1958, y tras una nueva oposición, pasó a ocupar la Cátedra de Físico-Química de los procesos industriales de la Universidad de Madrid que ha venido desempeñando hasta 1981, fecha en que quedó administrativamente en excedencia especial por haber sido nombrado Consejero del Consejo de Seguridad Nuclear. La cátedra de Madrid -con el mismo título de la Adjuntía que había ocupado años antes- también era nueva y Luis Gutiérrez Jodra dedicó su esfuerzo a la enseñanza de la Termodinámica y de la Cinética química con especial insistencia en su aplicación al diseño de reactores químicos. En torno a él se agruparon muchos colaboradores a quienes dirigió los trabajos de doctorado; varios de ellos son actualmente Catedráticos en diversas universidades. Además de estas tareas estrictamente científicas ha servido a la Universidad como Vice-Decano y como Vice-Rector.

En el ámbito profesional su primera tarea fué el tratamiento de minerales primarios de uranio. Sin información bibliográfica específica consiguió un proceso de obtención de nitrato de uranilo de pureza apta para la industria nuclear y montó una planta piloto que produjo varios cientos de kilogramos del producto. Creada la Junta de Energía Nuclear fué nombrado Jefe de la Sección de Química Industrial en 1951 y Jefe de la División de Materia

les en 1955. La realización más importante de esa época fué la construcción de una fábrica de concentrados de uranio en Andújar inaugurada en 1959 y que ha funcionado sin interrupción hasta 1982 habiendo producido concentrados con un contenido de unas 1400 Tm de uranio.

Posteriormente pasó a ser Director en la citada Junta con distintas denominaciones (Plantas Piloto e Industriales, Reactores y Combustibles Nucleares, Combustibles) hasta que quedó en calidad de Asesor en 1976. Durante este largo y fértil periodo tuvo responsabilidades muy amplias relacionadas con la tecnología nuclear. Mencionaré solo los trabajos sobre producción de agua pesada, fabricación de combustible nuclear, reprocesado de elementos combustibles irradiados para la recuperación de uranio y plutonio y gestión de residuos radioactivos. Como se ve ha tenido responsabilidad en todos los temas de carácter químico y metalúrgico de la industria nuclear y es por eso Luis Gutiérrez Jodra, en mi opinión, el primer experto de la nación en el ciclo del combustible nuclear.

El prestigio creciente de nuestro nuevo Académico ha sido ampliamente reconocido en el extranjero. No solamente ha representado dignamente a España en numerosas reuniones y grupos de trabajo internacionales sino que ha sido distinguido con puestos importantes a título individual. Como más significativos mencionaré únicamente que llegó a ser Presidente del Consejo de Administración de la empresa europea Eurochemic dedicada al tratamiento de combustibles irradiados y que es, desde 1979, miembro del Comité Científico del Organismo Internacional de Energía Atómica.

Para terminar esta breve presentación diré que Luis Gutiérrez Jodra es autor de numerosas publicaciones, ha dictado muchas conferencias en Europa y América y ha recibido premios, felicitaciones y distinciones abundantes.

Me he referido al principio de mi contestación, a la amistad de siete

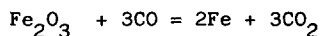
lustros con el recipiendario. Durante este tiempo he tenido muchas ocasiones de relación particularmente intensa o significativa. Solo citaré cuatro. En los primeros tiempos secretosos de la energía atómica transporté subrepticamente a Suiza la primera partida de nitrato de uranilo por él producida y realicé con ella medidas de la sección eficaz del uranio para neutrones lentos, que nos permitieron a los suizos y a nosotros conocer un dato que entonces era secreto. Durante seis meses vivimos juntos en Chicago. Fué responsable de la fabricación de los elementos combustibles de varios reactores nucleares experimentales cuya construcción me tocó dirigir. Y me sucedió en el cargo de Vice-Rector cuando yo pasé a ocupar otros puestos.

Sirvan estos casos como prueba de que conozco bien al nuevo Académico. Conozco su inteligencia, su capacidad de trabajo y su honradez. De sus conocimientos habeis podido juzgar por su discurso que paso brevemente a comentar.

\* \* \* \* \*

Acabamos de escuchar una disertación magistral sobre un tema (las reacciones químicas sólido-gas) aparentemente especializado y lejano. Muy engañosa es esta experiencia por dos razones. En primer lugar, las reacciones sólido-gas son los procesos químicos que acompañan a la cultura humana desde el pasado más remoto. El fuego y, por tanto, la combustión es tal vez el primer rasgo que sirve para identificar a nuestros lejanos antepasados. El uso de los diversos metales sirve a los prehistóricos para describir la evolución de las culturas anteriores a la escritura. Otro tanto puede decirse de la cerámica. Tres ejemplos de tecnología empírica cuyos fundamentos científicos actuales son el objeto del discurso que hemos oído. En segundo lugar, las implicaciones del tema, tal como ha sido desarrollado, son de extraordinaria actualidad porque se describen las ideas más recientes para aprovechar nuestros conocimientos científicos con el fin de conseguir procesos químicos más eficaces y, por tanto, más económicos.

Hace alrededor de un siglo -en 1888- exponía ya Henry Le Châtelier la problemática del presente discurso con las siguientes palabras: "Se sabe que la reducción del óxido de hierro por monóxido de carbono en un horno alto se produce por la reacción



pero que el gas que sale por la chimenea contiene una proporción considerable de monóxido de carbono que se lleva por tanto una parte importante de calor no utilizado. Como se pensó que ello se debía a que el contacto entre el mineral de hierro y el monóxido de carbono no era suficientemente prolongado se aumentaron las dimensiones de los hornos. En Inglaterra los han llegado a construir de treinta metros de altura. Pero la proporción de monóxido de carbono que escapa por la chimenea no ha disminuído, probando, con un experimento que ha costado varios cientos de miles de francos (francos de hace un siglo), que la reducción del óxido de hierro por el monóxido de carbono es una reacción limitada. Un conocimiento de las leyes del equilibrio químico hubiera permitido alcanzar la misma conclusión más rápidamente y de manera mucho más económica".

Efectivamente, las inversiones y el volumen de capital rodante de la industria química moderna son tan importantes que no puede pensarse en construir grandes instalaciones basadas en la intuición. Es preciso un estudio científico determinado tal como preconizaba Le Châtelier que en esto tenía razón. En lo que no acertó es en pensar que el solo conocimiento de las leyes del equilibrio químico era suficiente. El contenido del discurso precedente muestra que el asunto es mucho más complicado.

La actitud un tanto triunfalista de Le Châtelier eran común entre los científicos de hace un siglo y es comprensible si se considera el impacto que debió haberles producido el gigantesco avance de la química en el siglo XIX, especialmente en su segunda mitad. Cuando Le Châtelier escribía hacía solo



noventa años que Lavoisier había establecido el concepto de elemento químico. La hipótesis atómica de Dalton (1803) y las ideas de Avogadro (1811), revividas por aquel químico siciliano y garibaldino llamado Cannizzaro, solo fueron aceptadas en el primer congreso internacional de química celebrado en Karlsruhe en 1860; hasta esa fecha, incluso la formulación de compuestos muy conocidos era discutida. En cuanto a lo que pudiéramos llamar Química teórica, recordemos que todavía en 1869 proponía Berthelot medir la afinidad por el calor de reacción. Aunque los principios de la Termodinámica eran conocidos desde la mitad del siglo, solo en 1883 reconoció Van't Hoff que la afinidad venía dada por el máximo trabajo obtenible, es decir, por la disminución de la energía o la entalpía libre. No es sorprendente, por lo tanto, la actitud finisecular. Pronto quedó templado el optimismo. Ya en 1907 advertía Nernst: "Esta ecuación (se refería a la ecuación que hoy llamamos de Gibbs-Helmholtz) contiene de modo general cuanto las leyes de la Termodinámica pueden enseñar sobre los procesos químicos". Que es preciso saber más, nos los muestra con claridad la disertación que acabamos de escuchar.

En bien pocas frases ha sintetizado el recipiendario la dificultad del estudio de las reacciones químicas sólido-gas. Estas reacciones son complicadas por el número de fases involucradas, por la intervención simultánea de procesos físicos y químicos y por el gran número de variables de que dependen. Influyen las características físicas del sólido como son la naturaleza de su superficie, el tamaño y orientación de los cristales, su composición y su estructura interna. El sólido puede cambiar de tamaño y a veces también de forma durante la reacción y en el producto formado pueden aparecer grietas y fisuras que complican el análisis de la transferencia de materia y de la transmisión de calor hacia y desde la partícula. Como el sólido cambia durante la reacción no solo en cuanto a su composición química, que es lo que se busca, sino en cuanto a las características físicas que condicionan el contacto sólido-gas, el proceso es esencialmente transitorio y su estudio requiere mo-

delos de reacción cuya complejidad aumenta con el grado de realismo deseado.

La introducción y perfeccionamiento de estos modelos matemáticos es relativamente reciente y se expone pormenorizadamente en el discurso. El desarrollo de los modelos sigue una pauta análoga a la que observamos en los modelos de la física nuclear o de la física del estado sólido. Primero aparecen modelos bastante simples válidos en situaciones extremas y después se construyen modelos más complejos que tratan de sintetizar a los anteriores para responder a situaciones intermedias. En una etapa ulterior se procede a un refinamiento con introducción de nuevos factores con lo que se mejora la descripción de la realidad pagando a veces el precio de la pérdida de la generalidad.

En el caso que nos ocupa encontramos el modelo del núcleo decreciente en la década de los años cincuenta de este siglo y como contrapunto el modelo de conversión uniforme diez años después. A partir de 1970 aparecen los modelos de grano para sintetizar los anteriores y posteriormente en un esfuerzo sostenido que continúa hasta hoy día, se van incorporando los efectos de los poros, las grietas, la nucleación y los cambios estructurales debidos a la propia reacción química. Causa admiración contemplar los resultados conseguidos en los últimos treinta años y parece como si solo ahora se dispusiese de un esquema verdaderamente científico de las reacciones químicas sólido-gas.

El éxito se debe a la aplicación sistemática de la Física como complemento imprescindible de la Química tradicional. Bien habla el nuevo Académico cuando dice que "la aplicación de la Química física a los procesos químicos ha constituido la base fundamental del desarrollo de la industria química" (actual, añadido yo). Lo curioso es que los modelos expuestos y los perfeccionamientos que el lector intuye se basan en la Física que se conocía ya en

el siglo XIX. ¿Por qué ha habido que esperar casi un siglo para aplicar a la industria química lo que ya se sabía?.

Antes de contestar a la pregunta constatemos el hecho. Las leyes de transmisión de calor de Fourier se conocen desde 1822. En cuanto a gases, la ley de efusión de Graham es de 1829 y la de difusión de Fick de 1855. La elasticidad es bastante bien conocida desde Navier (1821) y Lamé (1852). La teoría de Helmholtz del movimiento de fluidos es de 1858, los trabajos de Reynolds empiezan en 1883 y los de Prandtl poco después. El primer principio de la Termodinámica queda aclarado por Joule (1843) y Helmholtz (1847) y el segundo establecido por Clausius (1850) y Thomson (1851); solo el tercero ha de esperar hasta Nernst (1906). La mecánica estadística es obra de Maxwell (1860), Boltzmann (1877) y Gibbs (1875). La ley de Stefan de la radiación es de 1874 y su justificación teórica fué dada por Boltzmann en 1884. Para qué seguir. Casi todo lo que se emplea en estos modernísimos modelos que acabamos de admirar es básicamente anterior a 1900.

Volviendo a la pregunta de por qué se ha tardado tanto en aplicar estos conocimientos creo que la respuesta más válida es negar sentido a la pregunta. Sucede que la ciencia básica y la tecnología siguen ritmos distintos porque las motivaciones tanto intelectuales como socioeconómicas inciden de diferente manera. Algunas veces la tecnología necesita conocimientos que no encuentra y es causa del avance en ciencia básica. Otras veces la ciencia fundamental permanece largos periodos como puro conocimiento aparentemente sin posible aplicación. Un caso que ya he mencionado en alguna ocasión es el del láser. El trabajo fundamental de Einstein que establece la posibilidad de la emisión estimulada de radiación es de 1917. Las técnicas ópticas y eléctricas necesarias para construir un láser eran perfectamente conocidas en la misma época por lo que la invención del láser pudiera haber ocurrido hacia 1920. Sucedió sin embargo cuarenta años después. No es por tanto caso úni-

co el que ha causado mi extrañeza con ocasión de este discurso.

Estas consideraciones nos indican la necesidad de continuar el esfuerzo en la investigación fundamental sin preocuparnos demasiado de su posible aplicación. Otra enseñanza útil es que aprendamos a identificar, entre los muchos conocimientos acumulados en el pasado, aquellos que pueden sernos útiles para resolver problemas prácticos del presente. Esto solo pueden llevarlo a cabo hombres que como nuestro nuevo Académico reúnen en una misma persona conocimientos amplios y sentido práctico. Estos conocimientos y este sentido son los que trae a esta Academia Luis Gutiérrez Jodra a quien doy muy cordialmente la bienvenida en nombre de la Corporación.

He dicho.