



Universidad de La Laguna
Departamento de Ingeniería Química
y Tecnologías Farmacéutica
(Facultad de Química)

Cinética Química Aplicada

Manual Docente

Ingeniero Químico

Dr. Francisco Jarabo Friedrich



Universidad de La Laguna
Departamento de Ingeniería Química
y Tecnología Farmacéutica
(Facultad de Química)

Cinética Química Aplicada
Manual Docente

Ingeniero Químico

3º Curso

Dr. Francisco Jarabo Friedrich

© Francisco Jarabo Friedrich

Portada: Gabinete de Diseño de
Arte Comunicación Visual, S.L.

Imprime: Arte Comunicación Visual, S.L.
(Impresión Digital)
C/ Panamá, 34 Nave 11, Pol. Ind. Costa Sur
38009 Santa Cruz de Tenerife

Reservados los derechos para todos los países.

De conformidad con lo dispuesto en el artículo 543-bis del Código Penal vigente en España, podrán ser castigados con penas de multa y privación de libertad quienes reprodujeran o plagiaran, en todo o en parte, una obra literaria, artística o científica fijada en cualquier tipo de soporte sin la preceptiva autorización.

Ninguna parte de esta publicación puede ser reproducida, almacenada o transmitida de ninguna forma, ni por ningún medio, sea éste electrónico, químico, mecánico, electro-óptico, grabación fotocopia o cualquier otro, sin la previa autorización escrita por parte del autor.

Impreso en España

I.S.B.N.: 84-699-1914-8

Depósito Legal: TF-410/2000

Presentación

La vinculación de los complementos retributivos del Profesorado de las universidades canarias a los “objetivos de calidad del sistema universitario”, expresada en la publicación del Protocolo de Evaluación de la Universidad de La Laguna (B.O.C. nº 105/1999 de 06/08/1999), establece un complemento basado en las “aportaciones creativas a la docencia universitaria”, por el que se valora, entre otros aspectos, la publicación de “... manuales docentes ... que estén presentes en el programa de alguna asignatura que se imparta, en, al menos, una universidad española ...”.

Por otra parte, la “privatización” del Servicio de Publicaciones de la Universidad de La Laguna por la firma de un convenio entre la Universidad y la empresa editora ARTE, que ha comenzado a ofrecer sus servicios de reprografía en el propio *campus* universitario, ha permitido el acceso de profesores y alumnos a una tecnología reprográfica de considerable calidad a un coste razonable, lo que permite ediciones cortas de material docente con las adecuadas garantía de respeto a la propiedad intelectual.

La conjunción de estos dos hechos ha llevado, pues, a la publicación de este Manual Docente de la asignatura Cinética Química Aplicada, troncal del segundo curso de la titulación de Ingeniero Químico, que sustituye al material que hasta el curso 1998/99 se proporcionaba a los alumnos de esta asignatura en forma de fotocopias. Como puede observarse, se trata de un mero formalismo, introducido en función de las circunstancias y que es susceptible de ser revisado si las mismas así lo aconsejasen.

En cualquier caso, toda la información contenida en esta publicación es accesible a través de Internet, en la dirección:

<http://fjarabo.quimica.uil.es/cqa/cqa.htm>

Asimismo, en dicha dirección también cabe la posibilidad de consultar, tanto el texto completo del contenido del temario, tal como ha sido elaborado por el profesor de la asignatura, como la resolución de los problemas propuestos. No obstante, para este tipo de consultas el alumno debe solicitar al profesor un nombre de usuario identificativo y una clave de acceso personal, con objeto de que el profesor tenga constancia del grado de ayuda recibido por el alumno, en el momento de valorar el esfuerzo que éste le ha dedicado a la resolución de los problemas.

PROGRAMA

Primera Parte: Reacciones Homogéneas

TEMA 1: INTRODUCCIÓN A LA CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Ingeniería de la Reacción Química y Cinética Química Aplicada

Naturaleza de los cambios químicos: Estequiometría

Mecanismos de reacción

Extensión de los cambios químicos: Termodinámica

Velocidad de los cambios químicos: Cinética

Influencia del medio sobre los cambios químicos: fenómenos de transporte y catálisis

Objetivo de la cinética química aplicada: la ecuación cinética

TEMA 2: LA ECUACIÓN CINÉTICA

Análisis de la ecuación cinética

Dependencia con la concentración

Estudio del orden de reacción

Dependencia con la temperatura

Bases termodinámicas de la ecuación de Arrhenius

Comparación de la ecuación de Arrhenius con las teorías moleculares

Dependencia con las variables del medio

Parámetros para la aplicación de la ecuación cinética

TEMA 3: CINÉTICA HOMOGÉNEA. REACCIONES SIMPLES

Características de las reacciones homogéneas

Velocidades de reacción en sistemas homogéneos

Obtención empírica de la ecuación cinética

Método integral de análisis de datos

Ensayo de cinéticas a volumen constante

Ensayo de cinéticas a volumen variable

Método diferencial de análisis de datos

Análisis de la ecuación cinética completa

Análisis parcial de la ecuación cinética

TEMA 4: CINÉTICA HOMOGÉNEA. REACCIONES MÚLTIPLES Y CATALIZADAS

Cinética de reacciones múltiples

Reacciones irreversibles en paralelo

Reacciones irreversibles en serie

Reacciones reversibles en serie o en paralelo

Reacciones irreversibles en serie-paralelo

Cinética de reacciones catalizadas

Reacciones irreversibles catalizadas

Reacciones irreversibles autocatalíticas

Segunda Parte: Reacciones Heterogéneas

TEMA 5: CINÉTICA HETEROGÉNEA. TRANSFERENCIA DE MATERIA

Características de las reacciones heterogéneas

Transporte de materia entre fases

Transporte a través de la interfase: equilibrio entre fases

Transporte de materia a través de una fase

TEMA 6: CINÉTICA HETEROGÉNEA FLUÍDO-FLUÍDO

Planteamiento del modelo cinético

Regímenes de reacción: módulo de Hatta

Reacciones rápidas ($Ha > 3$)

Reacciones lentas ($Ha < 0,02$)

Régimen de reacción intermedio ($3 > Ha > 0,02$)

Utilización de la ecuación general de velocidad

TEMA 7: CINÉTICA HETEROGÉNEA FLUÍDO-SÓLIDO

Planteamiento del modelo cinético

Ecuación cinética para partículas de tamaño constante

Integración de la ecuación cinética

Ecuación cinética para partículas de tamaño decreciente

Análisis de las ecuaciones cinéticas: determinación de las etapas controlantes

TEMA 8: CINÉTICA HETEROGÉNEA CATALÍTICA

Características de las reacciones heterogéneas catalíticas fluido-sólido

Planteamiento del modelo cinético

Velocidad de reacción en la superficie del catalizador

Control de la reacción química

Control de la adsorción o la desadsorción

Contribución de la difusión interna en régimen isoterma

Difusividad en los poros

Factor de efectividad isoterma

Contribución de la difusión interna en régimen no isoterma

Conductividad térmica en las partículas

Factor de efectividad no isoterma

Contribución del transporte externo en régimen isoterma

Contribución del transporte externo en régimen no isoterma

Identificación de los regímenes cinéticos

Obtención del coeficiente cinético, conocida la velocidad

Obtención de la velocidad, conocido el coeficiente cinético

TEMA 9: CATALIZADORES SÓLIDOS

Consideraciones generales sobre los catalizadores sólidos

Composición de los catalizadores

Propiedades físicas de los catalizadores

Tamaño de la partícula

Superficie de la partícula

Volumen de los poros

Tamaño de los poros

Preparación de catalizadores

Selección de catalizadores

Desactivación de catalizadores

Mecanismos y cinética de desactivación

BIBLIOGRAFÍA

- * **Aris, R.;** “Análisis de reactores”, Editorial Alhambra, Madrid (1973).
- * **Boudart, M.;** “Cinética de procesos químicos”, Editorial Alhambra, Madrid (1974).
- * **Carberry, J.J.;** “Chemical and catalytic reaction engineering”, McGraw-Hill, New York (1976).
- * **Charpentier, J.C.;** “Mass-transfer rates in gas-liquid absorbers and reactors”, en *Advances in Chemical Engineering, Vol. 11 (Drew, T.B., Coker, G.R., Hoopes, J.W., Vermeulen, T., editors)*, Academic Press, New York (1981).
- * **Costa, E.;** “Ingeniería química. 2. Fenómenos de transporte”, Editorial Alhambra, Madrid (1984).
- * **Costa, E.;** “Ingeniería química. 5. Transferencia de materia. 1ª. Parte”, Editorial Alhambra, Madrid (1988).
- * **González, J.R., González, J.A., Gonzalez, M.P., Gutiérrez, J.I. y Gutiérrez, M.A.;** “Cinética Química Aplicada”, Ed. Síntesis, Madrid (1999).
- * **Jarabo, F.;** “Cinética Química Aplicada. Manual Docente”, ARTE, La Laguna (2000).
- * **Laidler, K.J.;** “Cinética de reacciones. * Reacciones homogéneas en fase gaseosa”, 2ª ed., Editorial Alhambra, Madrid (1971).
- * **Levenspiel, O.;** “Ingeniería de las reacciones químicas”, Editorial Reverté, S.A., Barcelona (1974).
- * **Levenspiel, O.;** “El omnilibro de los reactores químicos”, Editorial Reverté, Barcelona (1986).
- * **Levenspiel, O.;** “Chemical reaction engineering”, 3ª ed., John Wiley & Sons, New York (1999).
- * **Perry, R.H. y Chilton, C.H.;** “Chemical engineers’ handbook”, 5ª ed., Editorial McGraw-Hill, New York (1973).
- * **Satterfield, C.N.;** “Mass transfer in heterogeneous catalysis”, M.I.T. Press, Cambridge (1970).

- * **Smith, J.M.;** “Ingeniería de la cinética química”, 3ª ed., Compañía Editorial Continental, S.A., México (1986).
- * **Universidad Nacional de Educación a Distancia;** “Química Técnica. Unidad Didáctica 3: Ingeniería de la reacción química”, Ministerio de Educación y Ciencia, Madrid (1976).
- * **Walas, S.M.;** “Cinética de las reacciones químicas”, Aguilar, S.A. de Ediciones, Madrid (1965).

Cinética Química Aplicada:
Fundamentos Teóricos

TEMA 1:
INTRODUCCIÓN A LA
CINÉTICA QUÍMICA
APLICADA

INGENIERÍA DE LA REACCIÓN QUÍMICA Y CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Ingeniería de la Reacción Química: cálculo de un reactor químico (equipo para transformar especies químicas: obtención de productos valiosos, eliminación de sustancias indeseables)

Necesidades en el cálculo de reactores:

- Y Transformaciones químicas
- Y Fenómenos de transporte
- Y Parámetros económicos

Factores que afectan a la velocidad:

- Y Estequiométricos
- Y Termodinámicos
- Y Cinéticos
- Y Ambientales

Cinética Química Aplicada: análisis de factores para obtener una expresión de la velocidad de reacción utilizable en el cálculo de reactores químicos

NATURALEZA DE LOS CAMBIOS QUÍMICOS: ESTEQUIOMETRÍA

Estequiometría: Medida de cantidades y proporciones de elementos en compuestos químicos.

La “ecuación estequiométrica” expresa la naturaleza del cambio:



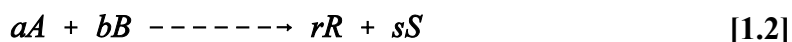
A, B “reactivos”; R, S “productos”; a, b, r, s “coeficientes estequiométricos”

“Reacción directa”: reactivos en productos

“Reacción inversa”: productos en reactivos

Ecuación [1.1]: **“reacción reversible”**

Ecuación [1.2]: **“reacción irreversible”**



MECANISMOS DE REACCIÓN

“Reacción elemental”: Reacción en una sola etapa formándose una distribución atómica intermedia, **“complejo activado”** o **“estado de transición”**.

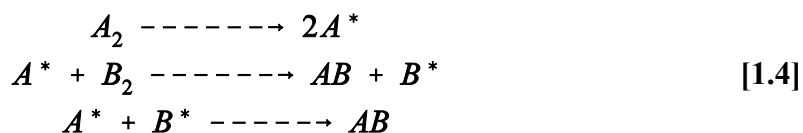
“Reacción no elemental”: Reacción de una serie de etapas elementales en las que aparecen **“productos intermedios”** o **“especies activas”**.

“Mecanismo de reacción”: Formulación de etapas mediante ecuaciones estequiométricas. *Modelo que necesita ser comprobado experimentalmente*. Puede haber más de un mecanismo.

Una reacción del tipo:



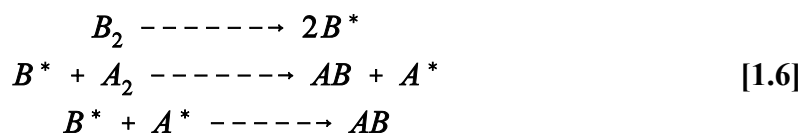
puede ser formulada mediante el siguiente mecanismo de etapas elementales:



y se estudiaría experimentalmente la relación:

$$r_{AB} = \frac{k_1}{2} [A_2] \quad [1.5]$$

o también:



y se estudiaría experimentalmente la relación:

$$r_{AB} = \frac{k_1}{2} [B_2] \quad [1.7]$$

Características de los productos intermedios:

- " Son muy reactivos
- " Existen en concentraciones muy bajas
- " Su vida es muy corta

Naturaleza de los productos intermedios:

Radicales libres: átomos o grupos atómicos con electrones desapareados

Iones: átomos, moléculas o grupos atómicos cargados eléctricamente

Moléculas muy reactivas

Complejos de transición: iones inestables de moléculas que pueden descomponerse para dar productos o bien volver a formar moléculas en estado normal

EXTENSIÓN DE LOS CAMBIOS QUÍMICOS: TERMODINÁMICA

“Estado de equilibrio”: Máxima extensión de un cambio químico (energía libre mínima).

Constante de equilibrio, **K** a partir de la variación de la energía libre estándar:

$$\Delta G = rG_R^o + sG_S^o - (aG_A^o + bG_B^o) = -RT \ln K \quad [1.8]$$

Función de las actividades, a_i :

$$K = \frac{a_R^r a_S^s}{a_A^a a_B^b} \quad [1.9]$$

Definiendo el “coeficiente de actividad”:

$$K = \frac{\gamma_R^r \gamma_S^s}{\gamma_A^a \gamma_B^b} = \frac{C_R^r C_S^s}{C_A^a C_B^b} = K_\gamma K_C \quad [1.10]$$

Para gases o disoluciones ideales, $K = K_C$:

$$K = \frac{C_R^r C_S^s}{C_A^a C_B^b} \quad [1.11]$$

VELOCIDAD DE LOS CAMBIOS QUÍMICOS: CINÉTICA

Cinética Química: estudio cuantitativo la velocidad, considerando todos los factores que influyen sobre ella.

“Ecuación cinética”: Expresión de la velocidad de reacción contemplando la influencia de todos los factores. *Fundamentos no bien establecidos: mucha atención a métodos experimentales.*

Velocidad de reacción: Cantidad (*moles*) de un reactivo o producto transformada por unidad de tiempo. Se hace intensiva considerando el *tamaño* (volumen, superficie, masa).

Formas más usuales:

" Respecto al volumen del fluido, V_F :

$$(r_i)_1 = \frac{1}{V_F} \frac{dN_i}{dt} \quad [1.12]$$

" Respecto al volumen del reactor V_R :

$$(r_i)_2 = \frac{1}{V_R} \frac{dN_i}{dt} \quad [1.13]$$

" Respecto a una superficie, S , interfacial en sistemas fluido-fluido o sólida en sistemas sólido-fluido:

$$(r_i)_3 = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt} \quad [1.14]$$

" Respecto a la masa de sólido, M , en sistemas fluido-sólido:

$$(r_i)_4 = \frac{1}{M} \frac{dN_i}{dt} \quad [1.15]$$

Relación entre las definiciones:

$$\frac{dN_i}{dt} = V_F (r_i)_1 = V_R (r_i)_2 = S (r_i)_3 = M (r_i)_4 \quad [1.16]$$

Signos de la velocidad:

Velocidad de *desaparición de reactivos*: **negativa**

Velocidad de *aparición de productos*: **positiva**

$$-r_A ; -r_B ; r_R ; r_S \quad [1.17]$$

Relación entre las velocidades respecto a cada componente:

$$\frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_R}{r} = \frac{r_S}{s} \quad [1.18]$$

INFLUENCIA DEL MEDIO SOBRE LOS CAMBIOS QUÍMICOS: FENÓMENOS DE TRANSPORTE Y CATÁLISIS

" Reacción "**homogénea**": si transcurre solamente en una fase.

Generalmete $V_F = V_R$

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} \quad [1.19]$$

Tipos de reacciones homogéneas:

Reacciones simples: la reacción se puede representar por una sola ecuación estequiométrica y una sola ecuación cinética:



Reacciones múltiples: se necesita más de una ecuación estequiométrica para representar los cambios observados, necesiándose, pues, más de una ecuación cinética.

Clasificación de las reacciones múltiples:

Reacciones en serie o consecutivas:



Reacciones en paralelo o competitivas:



Reacciones en serie-paralelo o mixtas:



" Reacción "**heterogénea**": si se requiere, al menos, la presencia de más de una fase para que transcurra *del modo que lo hace*.

Influencia del medio: Transporte de materia y de energía. Estudio de sus efectos.

Presencia de sustancias *ajenas*: "**Catalizadores**". Pueden aumentar o disminuir la velocidad.

OBJETIVO DE LA CINÉTICA QUÍMICA APLICADA: LA ECUACIÓN CINÉTICA

Objetivo fundamental de la Cinética Química Aplicada:

Obtención de la "**ecuación cinética**".

Necesario conocer:

Estequiometría, termodinámica, cinética y medio.

TEMA 2:
LA ECUACIÓN CINÉTICA

ANÁLISIS DE LA ECUACIÓN CINÉTICA

La velocidad de reacción química depende de:

U Concentraciones

U Temperatura

U Factores del medio (reacciones heterogéneas)

DEPENDENCIA CON LA CONCENTRACIÓN

Modelo:

$$r_i = k C_A^a C_B^b \dots \quad [2.1]$$

$$a + b + \dots = n \quad [2.2]$$

“Orden de la reacción” respecto a una sustancia: **a, b, ...**

“Orden global” de la reacción: **n** (suma de órdenes individuales)

Determinación experimental. De forma teórica puede *proponerse* un orden.

“Molecularidad”: número de moléculas que intervienen en una reacción elemental
molecularidad concepto distinto a **orden**

“Coeficiente cinético” o “velocidad específica de reacción”: k [$k = f(T)$]

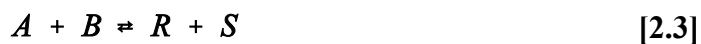
ESTUDIO DEL ORDEN DE REACCIÓN

Modelo cinético o mecanismo que justifique el orden experimental

Reacciones elementales:

Orden a partir de Estequiometría (orden = molecularidad)

Coeficiente cinético a partir de Termodinámica (equilibrio = velocidades iguales)



Velocidad de formación de **R**, reacción directa:

$$r_R = k_1 C_A C_B \quad [2.4]$$

Velocidad de desaparición de **R**, reacción inversa:

$$-r_R = k_2 C_R C_S \quad [2.5]$$

En el equilibrio:

$$r_R = -r_R \quad [2.6]$$

luego:

$$K = \frac{k_1}{k_2} \quad [2.7]$$

Reacciones no elementales: necesidad de establecer mecanismo con etapas elementales

Búsqueda del mecanismo:

∧ La reacción puede transcurrir por varios mecanismos.

∩ Los datos cinéticos experimentales pueden estar de acuerdo con más de un mecanismo.

Ensayo de un mecanismo para obtener la ecuación cinética *teórica*:

∅ Si una sustancia forma parte de más de una reacción elemental, su velocidad de reacción es igual a la suma de todas las velocidades de reacción de esa sustancia en cada una de las reacciones elementales.

∪ Las velocidades de reacción de los productos intermedios pueden ser igualadas a cero: “**aproximación al estado estacionario**” o “**hipótesis de estado *cuasi* estacionario**”

Ratificación de la consistencia del mecanismo con los datos experimentales

DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA

Ecuación empírica de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad [2.8]$$

T en grados Kelvin.

k_0 : “factor de frecuencia”

E: “energía de activación”

Parámetros determinables a partir de datos experimentales:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad [2.9]$$

BASES TERMODINÁMICAS DE LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS

Base termodinámica: ecuación de Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad [2.10]$$

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2} \quad [2.11]$$

E: exceso de entalpía que deben poseer los reactivos respecto a la entalpía total (barrera de energía, **Figura 2.1**)

Arrhenius no puede dar información acerca de los valores numéricos de k_0 y E

COMPARACIÓN DE LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS CON LAS TEORÍAS MOLECULARES

Principales teorías:

$$k = k_o' T^m e^{-\frac{E}{RT}} \quad [2.12]$$

$m = 0$	base termodinámica
$m = \frac{1}{2}$	teoría cinética de las colisiones
$m = 1$	teoría de las velocidades absolutas

La influencia de la temperatura sobre el factor de frecuencia queda enmascarada.

Conclusiones de la ecuación de Arrhenius:

- â La representación de $\ln k$ frente a $1/T$ da una recta de pendiente grande si E es grande, y pendiente pequeña si E es pequeña.
- ã Las reacciones con E grandes son muy sensibles a la temperatura, mientras que las reacciones con E pequeñas son muy poco sensibles a la temperatura.
- ä El efecto de la temperatura es mucho mayor a temperaturas bajas que a temperaturas altas.
- â El factor de frecuencia, k_o , no afecta a la influencia de la temperatura sobre la reacción.

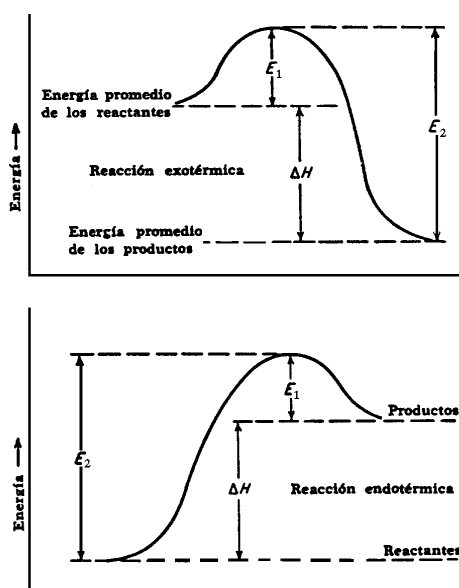


Figura 2.1: Energía de activación para reacciones exotérmicas y endotérmicas

DEPENDENCIA CON LAS VARIABLES DEL MEDIO

Reacciones *heterogéneas*: fenómenos físicos simultáneos a la reacción que pueden controlar la velocidad global del proceso:

- U Transferencia de materia
- U Transmisión de calor

Modelos diferentes a los de las reacciones químicas.

PARÁMETROS PARA LA APLICACIÓN DE LA ECUACIÓN CINÉTICA

Parámetros relacionados con la concentración o con el equilibrio:

- **Reactivo limitante**: el reactivo que se agota en primer lugar si la reacción es completa (reactivo que interviene en menor proporción, usado para aplicar la ecuación cinética)
- **Conversión, x_i** , o “conversión fraccional”: fracción de un reactivo (reactivo limitante) que se ha convertido en productos:

$$x_i = \frac{N_{i0} - N_i}{N_{i0}} = 1 - \frac{N_i}{N_{i0}} \quad [2.13]$$

A volumen constante:

$$C_i = C_{i0}(1 - x_i) \quad [2.14]$$

— **Grado de avance**, X_i (mol): Variación del número de moles de un reactivo respecto a su coeficiente estequiométrico i (considerando $i < 0$ para los reactivos e $i > 0$ para los productos):

$$X_i = \frac{N_i - N_{i0}}{i} \quad [2.15]$$

A volumen constante:

$$\xi = \frac{C_i - C_{i0}}{i} \quad [2.16]$$

— **Factor de expansión**, ϵ : Parámetro que expresa la variación relativa del volumen (a P y T constantes) debido a la variación en el número de moles que produce una reacción química. Ecuación de definición similar a la de la dilatación:

$$V = V_o(1 + \epsilon x_i) \quad [2.17]$$

, se obtiene para $x_i = 1$:

$$\epsilon = \frac{V_f - V_o}{V_o} \quad [2.18]$$

— **Rendimiento**, η : Relación entre la conversión en cualquier instante y la conversión de equilibrio, x_{ie} :

$$\eta = \frac{x_i}{x_{ie}} \quad [2.19]$$

TEMA 3:
CINÉTICA HOMOGÉNEA.
REACCIONES SIMPLES

CARACTERÍSTICAS DE LAS REACCIONES HOMOGÉNEAS

Todas las sustancias reaccionantes se encuentran en una sola fase

Velocidad de reacción:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} \quad [3.1]$$

Objetivo principal de cinética homogénea: Obtención de ecuación cinética:

Formulación de órdenes de reacción y coeficiente cinético

Formulación de órdenes de reacción:

Consideraciones teóricas: Reacciones elementales (coeficientes estequiométricos) o mecanismos de reacción

Formulación de coeficiente cinético:

Datos experimentales a temperatura constante

Resultado:

Expresión matemática que ajuste a datos experimentales:

modelo matemático contrastado empíricamente

Dispositivo: “**reactor discontinuo**” o “**reactor por cargas**”:

Concentraciones constantes en cualquier punto e igual a las de salida

Concentraciones sólo varían con el tiempo (reactor mezcla perfecta no estacionario)

Medida de la extensión de la reacción:

- “ Siguiendo la evolución de la concentración de un determinado componente
- “ Siguiendo la variación de alguna propiedad física del sistema
- “ Siguiendo la variación de la presión (en un sistema a volumen constante)
- “ Siguiendo la variación del volumen (en un sistema a presión constante)

VELOCIDADES DE REACCIÓN EN SISTEMAS HOMOGÉNEOS

Velocidad de reacción a volumen constante:

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} \quad [3.2]$$

$$-r_i = C_{i0} \frac{dx_i}{dt} \quad [3.3]$$

Velocidad de reacción de un sistema gaseoso ideal a volumen constante:

$$r_i = \frac{1}{RT} \frac{dp_i}{dt} \quad [3.4]$$

Reacciones gaseosas con variación en número de moles (medida de presión total):



$$\Delta n = r + s + \dots - a - b - \dots \quad [3.6]$$

Para cualquier reactivo, *i*:

$$P_i = P_{i0} - \frac{i}{\Delta n} (\pi - \pi_0) \quad [3.7]$$

Para cualquier producto, *j*:

$$P_j = P_{j0} + \frac{j}{\Delta n} (\pi - \pi_0) \quad [3.8]$$

Sistemas a volumen variable con:

$$V = V_0(1 + \epsilon_i x_i) \quad [3.9]$$

$$-r_i = \frac{C_{i0}}{1 + \epsilon_i x_i} \frac{dx_i}{dt} \quad [3.10]$$

OBTENCIÓN EMPÍRICA DE LA ECUACIÓN CINÉTICA

Análisis de datos experimentales por dos métodos:

Método integral:

- Postular una ecuación cinética
- Integrar esta ecuación diferencial
- Obtener una relación entre concentración y tiempo
- Comparar con representación de datos experimentales concentración - tiempo
- Método fácil de aplicar
- Recomendado para ecuaciones cinéticas sencillas o datos muy dispersos
- Permite ensayar sólo la ecuación cinética elegida
- Recomendado utilizarlo como método de partida en el análisis cinético

Método diferencial:

- Diferenciar directamente datos experimentales concentración - tiempo
- Obtención de velocidad de reacción experimental
- Postular una ecuación cinética
- Calcular los valores de la velocidad de reacción
- Comparar ambos resultados
- Requiere mayor cantidad de datos y de mayor exactitud
- Útil para cinéticas complicadas
- Puede emplearse para deducir ecuación cinética que directamente ajuste los datos

MÉTODO INTEGRAL DE ANÁLISIS DE DATOS

Ensayo de una ecuación cinética particular supuesta, a temperatura constante:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k f(C) \quad [3.11]$$

Procedimiento:

Ā Se separan variables en la ecuación [3.11], resultando:

$$-\frac{dC_A}{f(C)} = k dt \quad [3.12]$$

Donde $f(C)$ sólo ha de contener concentraciones de sustancias que puedan expresarse en función de C_A .

Ī Se integra la ecuación [3.12] analítica o gráficamente para dar:

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)} = k \int_0^t dt = kt \quad [3.13]$$

- Ď Para la ecuación cinética ensayada, la representación del primer miembro de la ecuación [3.13] frente al tiempo conduce a una recta teórica de pendiente k .
- Ñ A partir de los datos experimentales se calculan los valores numéricos de la integral de la ecuación [3.13] y se representan frente al tiempo.
- Ò Si los resultados obtenidos a partir de los datos experimentales se distribuyen sobre una recta que pasa por el origen (**Figura 3.1**), podrá afirmarse que la ecuación cinética ensayada se ajusta a los datos. En caso contrario habrá que rechazar la ecuación cinética propuesta y, en su caso, el mecanismo que ha conducido a ella, y ensayar otra ecuación cinética.

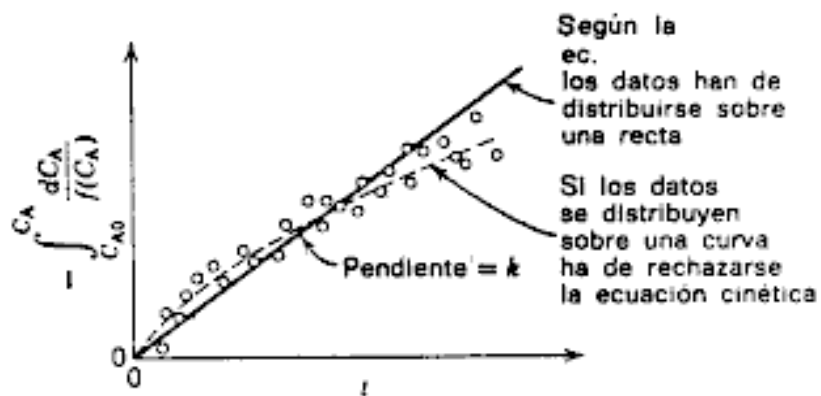


Figura 3.1: Ensayo de una ecuación cinética por el método integral.
Sistemas de volumen variable:

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{C_{A0}}{1 + \epsilon_A x_A} \frac{dx_A}{dt} \quad [3.14]$$

Integrando:

$$C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 + \epsilon_A x_A)(-r_A)} = t \quad [3.15]$$

sustituir el valor de $(-r_A)$ correspondiente a la ecuación cinética a ensayar

CINÉTICA IRREVERSIBLE DE ORDEN CERO (V = cte)



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k \quad k \left[\frac{\text{mol}}{\text{l s}} \right] \quad [3.17]$$

$$C_{A0} - C_A = kt \quad [3.18]$$

$$x_A = \frac{k}{C_{A0}} t \quad [3.19]$$

CINÉTICA IRREVERSIBLE DE PRIMER ORDEN (V = cte)



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A \quad k [s^{-1}] \quad [3.21]$$

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k t \quad [3.22]$$

$$\ln \frac{1}{1 - x_A} = k t \quad [3.23]$$

CINÉTICA IRREVERSIBLE DE SEGUNDO ORDEN (V = cte)



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_B \quad k \left[\frac{l}{mol \cdot s} \right] \quad [3.25]$$

utilizar conversiones

$$C_{A0} - C_A = C_{B0} - C_B \quad [3.26]$$

$$M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} \quad [3.27]$$

$$\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)} = (M - 1) C_{A0} k t \quad [3.28]$$

$$\ln \frac{C_B}{M C_A} = (M - 1) C_{A0} k t \quad [3.29]$$

Consideraciones especiales:

Ø Si C_{B0} fuese mucho mayor que C_{A0} (cinética de “pseudo-primer orden):

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_{B0} = k' C_A \quad [3.30]$$

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k' t \quad [3.31]$$

Í Si $C_{A0} = C_{B0}$, o $M = 1$, las ecuaciones [3.28] y [3.29] quedan indeterminadas:
Solución: partir de una cinética diferente:



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2 \quad [3.33]$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k t \quad [3.34]$$

$$\frac{x_A}{1 - x_A} = C_{A0} k t \quad [3.35]$$

Ĥ Si la reacción no fuese elemental:



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_B \quad [3.37]$$

$$C_{A0} - C_A = \frac{1}{2} (C_{B0} - C_B) \quad [3.38]$$

$$M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} \quad [3.39]$$

$$\ln \frac{M - 2x_A}{M(1 - x_A)} = (M - 2) C_{A0} k t \quad [3.40]$$

$$\ln \frac{C_B}{C_{B0}} \frac{C_{A0}}{C_A} = (M - 2) C_{A0} k t \quad [3.41]$$

Para $M = 2$ las ecuaciones [3.40] y [3.41] quedan indeterminadas

Haciendo $M = 2$ antes de integrar:

$$\frac{x_A}{1 - x_A} = 2 C_{A0} k t \quad [3.42]$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = 2 k t \quad [3.43]$$

CINÉTICA IRREVERSIBLE DE ORDEN INDIVIDUAL n (V = cte)



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n \quad [3.45]$$

Para $n \neq 1$:

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = (n-1) k t \quad [3.46]$$

$$(1 - x_A)^{1-n} = 1 + C_{A0}^{n-1} (n-1) k t \quad [3.47]$$

Será necesario presuponer n y realizar tanteos

Características matemáticas (la ecuación cinética no parte de un mecanismo):

Para $n > 1$ la reacción no podría completarse en un tiempo finito

Para $n < 1$ se obtendrían valores negativos de la concentración

CINÉTICA IRREVERSIBLE DE ORDEN GLOBAL n ($V = \text{cte}$)



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^a C_B^b \dots \quad [3.49]$$

$$\begin{aligned} \frac{C_B}{C_A} &= \frac{\beta}{\alpha} \\ \dots &= \dots \\ \dots &= \dots \end{aligned} \quad [3.50]$$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k \left(\frac{\beta}{\alpha} \right)^b \dots C_A^{a+b+\dots} \quad [3.51]$$

Para $n \dots 1$:

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = k' (n-1) t \quad [3.52]$$

Será necesario presuponer n y realizar tanteos

Método alternativo: definir "**período medio de reacción**", $t_{1/2}$: tiempo necesario para que la concentración de los reactivos descienda a la mitad de su valor inicial:

$$(C_A)_{t_{1/2}} = \frac{C_{A0}}{2} \quad [3.53]$$

$$\log t_{1/2} = \log \frac{2^{n-1} - 1}{k' (n-1)} + (1-n) \log C_{A0} \quad [3.54]$$

CINÉTICA REVERSIBLE DE PRIMER ORDEN (V = cte)



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R \quad [3.56]$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} \quad [3.57]$$

$$M = \frac{C_{Ro}}{C_{Ao}} \quad [3.58]$$

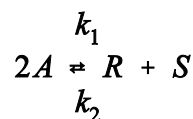
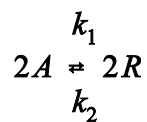
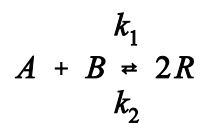
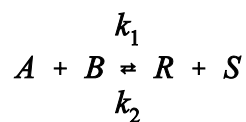
$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{Re}}{C_{Ae}} = \frac{M + x_{Ae}}{1 - x_{Ae}} \quad [3.59]$$

$$-\ln \left(1 - \frac{x_A}{x_{Ae}} \right) = \frac{M + 1}{M + x_{Ae}} k_1 t \quad [3.60]$$

$$-\ln \frac{C_A - C_{Ae}}{C_{Ao} - C_{Ae}} = \frac{M + 1}{M + x_{Ae}} k_1 t \quad [3.61]$$

Las reacciones reversibles pueden considerarse como irreversibles, si la concentración se mide en $(C_A - C_{Ae})$

CINÉTICA REVERSIBLE DE SEGUNDO ORDEN (V = cte)



[3.62]

Restricciones:

$$\begin{aligned} C_{Ao} &= C_{Bo} \\ C_{Ro} &= 0 \\ C_{So} &= 0 \end{aligned}$$

[3.63]

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{x_{Ae}}{1 - x_{Ae}} \right)^2$$

[3.64]

$$\frac{dx_A}{dt} = k_1 C_{Ao} (1 - x_A)^2 - k_1 C_{Ao} \left(\frac{1 - x_{Ae}}{x_{Ae}} \right)^2 x_A^2$$

[3.65]

$$\ln \frac{x_{Ae} - (2x_{Ae} - 1) x_A}{x_{Ae} - x_A} = 2 C_{Ao} k_1 \left(\frac{1}{x_{Ae}} - 1 \right) t$$

[3.66]

CINÉTICA DE ORDEN VARIABLE (V = cte)



Aumento del orden (de orden 0 a orden 1):

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A} \quad [3.68]$$

Para valores altos de C_A , $k_2 C_A \gg 1$, y la reacción es de orden cero:

$$(-r_A)_{C_{alta}} = -\frac{dC_A}{dt} \approx \frac{k_2}{k_2} = k' \quad [3.69]$$

Para valores bajos de C_A , $k_2 C_A \ll 1$, y la reacción es de primer orden:

$$(-r_A)_{C_{baja}} = -\frac{dC_A}{dt} \approx k_1 C_A \quad [3.70]$$

Este comportamiento se muestra gráficamente en la **Figura 3.2**.

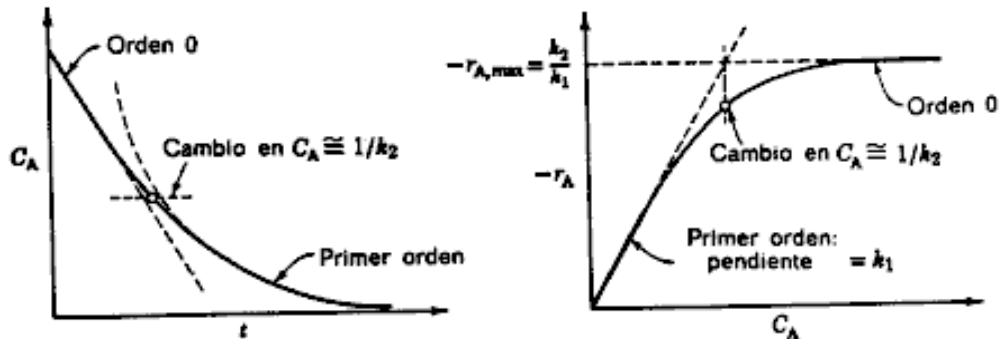


Figura 3.2: Comportamiento de una reacción de orden variable creciente. Aplicando el método integral a la ecuación [3.68]:

$$\frac{\ln \frac{C_{A0}}{C_A}}{C_{A0} - C_A} = -k_2 + \frac{k_1}{C_{A0} - C_A} t \quad [3.71]$$

Disminución del orden (de orden 1 a orden 0):

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 + k_2 C_A \quad [3.72]$$

Para valores altos de C_A , $k_2 \gg k_1$, y la ecuación es de primer orden:

$$(-r_A)_{C_{alta}} = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A \quad [3.73]$$

Para valores bajos de C_A , $k_2 \ll k_1$, y la ecuación es de orden cero:

$$(-r_A)_{C_{baja}} = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 \quad [3.74]$$

Este comportamiento se muestra gráficamente en la **Figura 3.3**.

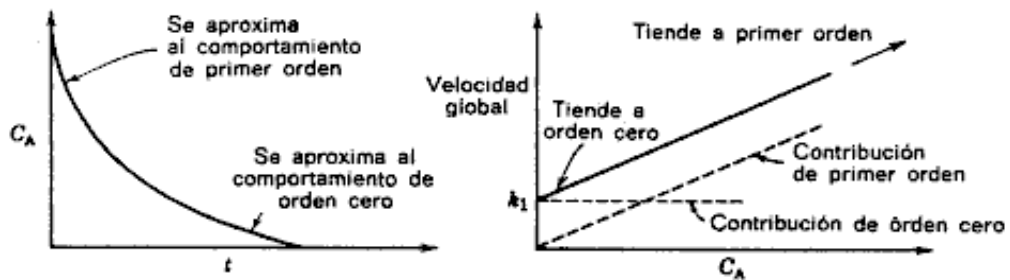


Figura 3.3: Comportamiento de una reacción de orden variable decreciente.

Aplicando el método integral a la ecuación [3.72]:

$$-\ln \frac{k_1 + k_2 C_A}{k_1 + k_2 C_{A0}} = k_2 t \quad [3.75]$$

Previamente hay que obtener los coeficientes cinéticos por integración de las ecuaciones cinéticas parciales [3.73] y [3.74]:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k_2 t \quad [3.76]$$

$$C_{A0} - C_A = k_1 t \quad [3.77]$$

CINÉTICA DE ORDEN CERO (V = var)

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{1 + \epsilon_A x_A} \frac{dx_A}{dt} = k \quad [3.78]$$

$$\frac{C_{A0}}{\epsilon_A} \ln (1 + \epsilon_A x_A) = k t \quad [3.79]$$

$$\frac{C_{A0}}{\epsilon_A} \ln \frac{V}{V_0} = k t \quad [3.80]$$

CINÉTICA DE PRIMER ORDEN (V = var)

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{1 + \epsilon_A x_A} \frac{dx_A}{dt} = k C_A \quad [3.81]$$

$$\ln \frac{1}{1 - x_A} = k t \quad [3.82]$$

$$-\ln \left(1 - \frac{V - V_0}{\epsilon_A V_0} \right) = k t \quad [3.83]$$

CINÉTICA DE SEGUNDO ORDEN (V = var)

$$-r_A = \frac{C_{Ao}}{1 + \epsilon_A x_A} \frac{dx_A}{dt} = k C_A^2 \quad [3.84]$$

$$\epsilon_A \ln(1 - x_A) + (1 + \epsilon_A) \frac{x_A}{1 - x_A} = C_{Ao} k t \quad [3.85]$$

$$\epsilon_A \ln \left(1 - \frac{V - V_o}{\epsilon_A V_o} \right) + \frac{(1 + \epsilon_A)(V - V_o)}{\epsilon_A V_o - (V - V_o)} = C_{Ao} k t \quad [3.86]$$

MÉTODO DIFERENCIAL DE ANÁLISIS DE DATOS

Emplear directamente la ecuación cinética a ensayar

Determinar velocidad de reacción de datos experimentales, dC_i/dt ó $C_{i0}dx_i/dt$

Comparar los resultados con los valores de la ecuación cinética elegida

En sistemas de volumen variable, sustituir dC_i/dt por $-C_{i0} dx_i/(1 + \sum x_i)dt$.

Análisis de la ecuación cinética completa o parcial

ANÁLISIS DE LA ECUACIÓN CINÉTICA COMPLETA

Se utiliza para ensayar ecuaciones cinéticas del tipo:

$$-r_A = - \frac{dC_A}{dt} = k f(C) \quad [3.87]$$

Se siguen los siguientes pasos:

1. Se supone un mecanismo y se obtiene la ecuación cinética a ensayar.

2. A partir de los experimentos se obtienen datos de concentraciones y tiempos.

3. Se ajusta una curva a los datos obtenidos, bien numérica o bien gráficamente.

4. Se determinan las pendientes de esta curva, $(dC_A/dt)_i$, para valores de la concentración tomados a intervalos regulares

5. Se evalúa $f(C)$ para cada concentración considerada.

6. Se representa $-dC_A/dt$ frente a $f(C)$; si se obtiene una recta la pendiente dará el coeficiente cinético

En la **Figura 3.4** se representa gráficamente el procedimiento descrito.

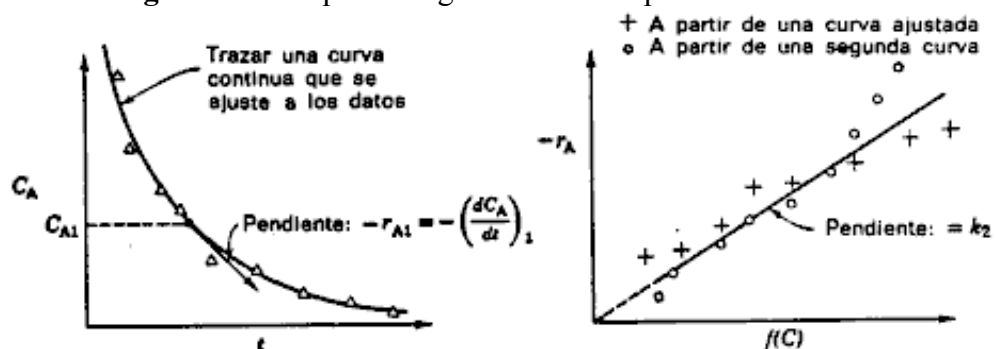


Figura 3.4: Análisis de la ecuación cinética completa por el método diferencial.

Técnica extensible para ecuaciones cinéticas con $n > 1$:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^a \quad [3.88]$$

$$\log \left(-\frac{dC_A}{dt} \right) = \log k + a \log C_A \quad [3.89]$$

Alternativa para $n > 1$: “método de las velocidades iniciales”:

Realizar experiencias cinéticas a diferentes concentraciones de la alimentación, extrapolando cada una de ellas hasta las condiciones iniciales para hallar la velocidad inicial de reacción.

En la **Figura 3.5** se representa gráficamente el procedimiento descrito.

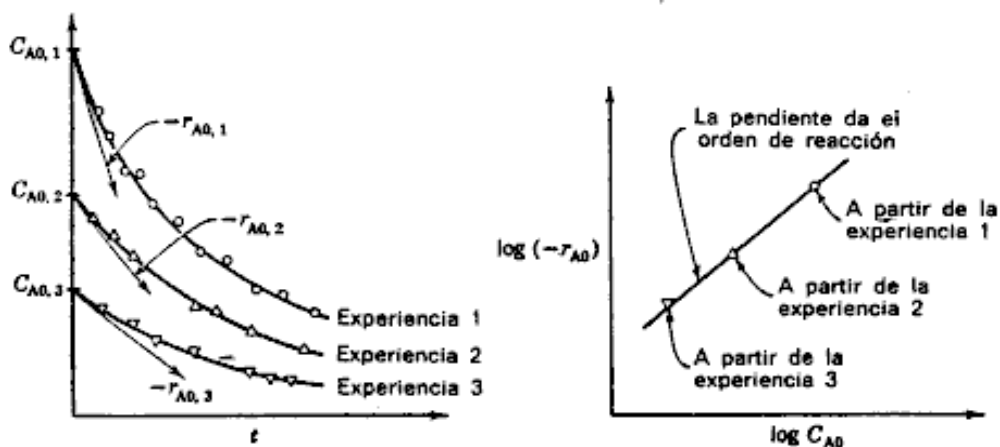


Figura 3.5: Método de las velocidades iniciales para ensayar una ecuación cinética de orden a .

ANÁLISIS PARCIAL DE LA ECUACIÓN CINÉTICA

Se utiliza para ensayar ecuaciones cinéticas del tipo:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = f(k, C^n) \quad [3.90]$$

Programar la experimentación para obtener varias partes de la ecuación cinética a partir de diferentes experimentos.

“Método de desmenuzamiento”:

Efectuar experiencias cinéticas en ausencia de ciertos componentes de la reacción



$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A - k_2 C_R}{1 + k_3 C_R} \quad [3.92]$$

Se parte de A puro y se concluye antes de que R y S sean apreciables:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad [3.93]$$

Se parte de R y S puros y se concluye antes de que A sea apreciable:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_R}{dt} = -\frac{k_2 C_R}{1 + k_3 C_R} \quad [3.94]$$

linealizando:

$$\frac{1}{-\frac{dC_R}{dt}} = \frac{1 + k_3 C_R}{k_2 C_R} = \left(\frac{1}{k_2} \right) \frac{1}{C_R} + \frac{k_3}{k_2} \quad [3.95]$$

“Método de los componentes en exceso”:

Efectuar experiencias con gran exceso de todos los componentes, excepto el que se examina



$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^a C_B^b \quad [3.97]$$

Manteniendo un gran exceso de **B**:

$$-\frac{dC_A}{dt} = (kC_{B_0}^b) C_A^a = k' C_A^a \quad [3.98]$$

linealizando:

$$\log \left(-\frac{dC_A}{dt} \right) = \log k' + a \log C_A \quad [3.99]$$

Realizar el mismo procedimiento con el otro reactivo, para obtener el otro orden.

**TEMA 4:
CINÉTICA HOMOGÉNEA.
REACCIONES MÚLTIPLES Y
CATALIZADAS**

CINÉTICA DE REACCIONES MÚLTIPLES

“**Reacciones múltiples**”: Reacciones con más de una ecuación cinética que describe su comportamiento. Combinación de dos tipos fundamentales, piezas básicas de esquemas más complicados:

" Reacciones en **paralelo** (competitivas):



" Reacciones en **serie** (consecutivas):



No sólo un problema de velocidad sino también de “**distribución de productos**” (cantidad de un producto en relación con la de los demás)

Estudio a presión, volumen y temperatura constantes.

Definición de magnitudes referidas al producto que se considera como “deseado” (**R**):

Rendimiento instantáneo: fracción del reactivo que desaparece en cualquier instante, transformándose en el producto deseado:

$$\varphi_R = \left[\frac{\text{moles de R formados}}{\text{moles de A desaparecidos}} \right] = \frac{\frac{dC_R}{dt}}{-\frac{dC_A}{dt}} = \frac{dC_R}{-dC_A} \quad [4.3]$$

Rendimiento global: fracción de todo el reactivo desaparecido que se ha transformado en el producto deseado:

$$\phi_R = \left[\frac{\text{moles totales de R formados}}{\text{moles totales de A desaparecidos}} \right] = \frac{C_{Rf} - C_{Ro}}{C_{Ao} - C_{Af}} \quad [4.4]$$

El rendimiento global es el valor medio de todos los rendimientos instantáneos

Selectividad: relación entre las velocidades de aparición del producto deseado y del no deseado:

$$S_R = \frac{\frac{dC_R}{dt}}{\frac{dC_S}{dt}} = \frac{dC_R}{dC_S} \quad [4.5]$$

La selectividad relaciona los rendimientos instantáneos de los productos **R** y **S**:

$$\frac{\varphi_R}{\varphi_S} = \frac{\frac{dC_R}{-dC_A}}{\frac{dC_S}{-dC_A}} = \frac{dC_R}{dC_S} = S_R \quad [4.6]$$

REACCIONES IRREVERSIBLES EN PARALELO



$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A^n \quad [4.8]$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A^m \quad [4.9]$$

Distribución de productos:

$$S_R = \frac{\frac{dC_R}{dt}}{\frac{dC_S}{dt}} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{n-m} \quad [4.10]$$

Única variable controlable para obtener la máxima selectividad: C_A

Si $n > m$ (reacción deseada con mayor orden), utilizar concentraciones altas de reactivo, ya que así aumenta S_R .

Si $n < m$ (reacción deseada con menor orden), utilizar concentraciones bajas de reactivo, ya que así aumenta S_R .

Si $n = m$ (ambas reacciones del mismo orden), selectividad independiente de la concentración de reactivo (problema puramente cinético).

Reacciones en paralelo con más de un reactivo:



$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A^n C_B^{n'} \quad [4.12]$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A^m C_B^{m'} \quad [4.13]$$

Distribución de productos:

$$S_R = \frac{\frac{dC_R}{dt}}{\frac{dC_S}{dt}} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{n-m} C_B^{n'-m'} \quad [4.14]$$

Selectividad influida por los órdenes de reacción:

Si $n > m$ y $n' > m'$ (reacción deseada con mayores órdenes individuales), utilizar concentraciones altas de ambos reactivos, añadiendo al reactor ambos reactivos simultánea e instantáneamente en el momento inicial (**Figura 4.1 {a}**).

Si $n < m$ y $n' < m'$ (reacción deseada con menores órdenes individuales), utilizar concentraciones bajas de ambos reactivos, añadiendo al reactor ambos reactivos simultánea pero lentamente (**Figura 4.1 {b}**).

Si $n > m$ y $n' < m'$ (C_A mayor orden global que C_B), utilizar concentraciones altas de **A** pero bajas de **B**, cargando el reactor inicialmente con el reactivo **A** y añadiendo después lentamente el reactivo **B** (**Figura 4.1 {c}**). Razonamiento contrario cuando C_B tiene mayor orden global que C_A .

Si $n = m$ y $n' = m'$ (órdenes globales nulos respecto a C_A y C_B), selectividad independiente de la concentración de reactivos (problema puramente cinético).

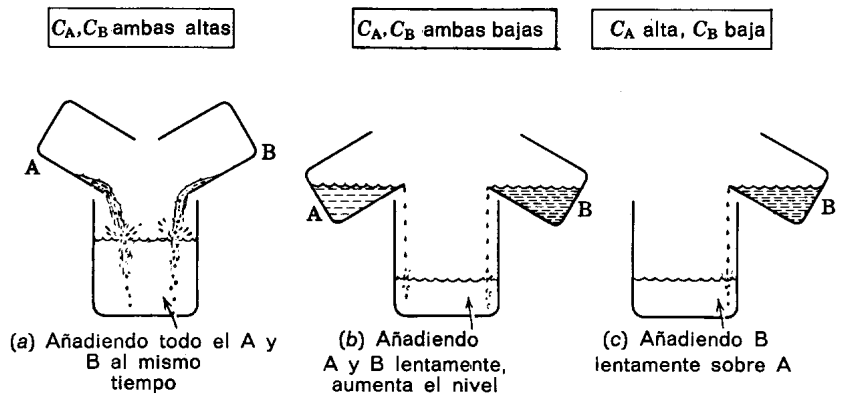


Figura 4.1: Tipos de contacto para reacciones en paralelo.

REACCIONES IRREVERSIBLES EN SERIE



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad [4.16]$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R \quad [4.17]$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R \quad [4.18]$$

Condiciones:

$$\begin{aligned} C_{Ao} &= C_{Ao} \\ C_{Ro} &= 0 \\ C_{So} &= 0 \end{aligned} \quad [4.19]$$

$$C_{Ao} = C_A + C_R + C_S \quad [4.20]$$

$$\frac{C_A}{C_{Ao}} = e^{-k_1 t} \quad [4.21]$$

$$\frac{C_R}{C_{Ao}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad [4.22]$$

$$\frac{C_S}{C_{Ao}} = 1 + \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \quad [4.23]$$

Representación gráfica de las ecuaciones [4.21], [4.22] y [4.23] es **Figura 4.2**

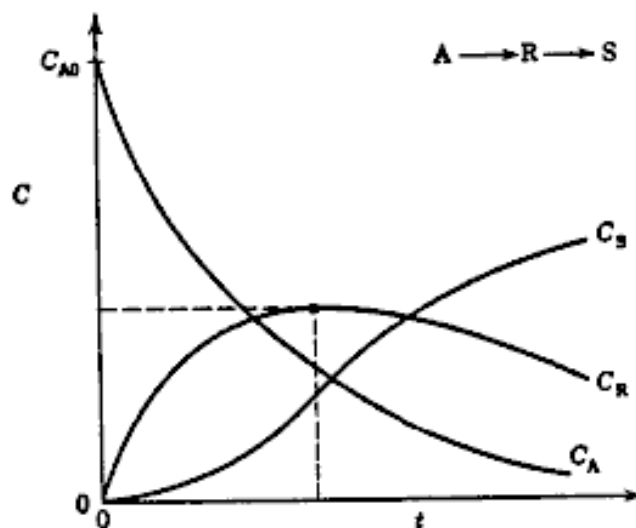


Figura 4.2: Curvas características para reacciones irreversibles en serie.

Máximo de R:

$$t_{m\acute{a}x} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} \quad [4.24]$$

$$\left(\frac{C_R}{C_{A0}} \right)_{m\acute{a}x} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \quad [4.25]$$

Curvas concentración-tiempo del producto deseado **R** regidas por la relación entre los coeficientes cinéticos de ambas etapas de la reacción en serie (comportamiento mostrado en la Figura 4.3)

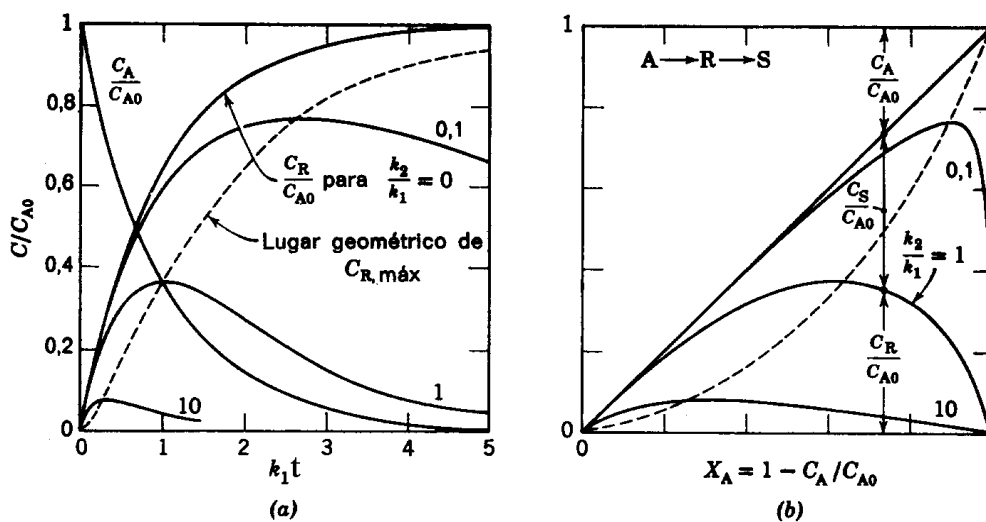


Figura 4.3: Distribución de productos para reacciones en serie.

REACCIONES REVERSIBLES EN SERIE O EN PARALELO

Resolución de ecuaciones para reacciones reversibles muy compleja.
Reacciones reversibles en serie:



Curvas concentración-tiempo en la **Figura 4.4**.

Reacciones reversibles en paralelo:



Curvas concentración-tiempo en la **Figura 4.5**.

Muchas de las curvas tienen formas parecidas. La mejor forma de distinguir entre las reacciones en serie y en paralelo es el examen de los datos de velocidades iniciales:

Reacciones en serie: la curva del producto no deseado, **S**, tiene pendiente nula

Reacciones en paralelo: la curva del producto no deseado, **S**, **no** tiene pendiente nula

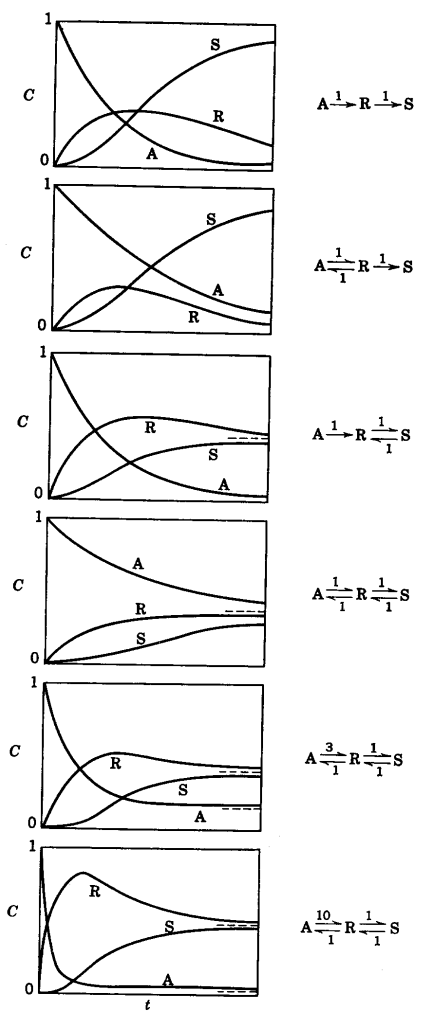


Figura 4.4: Curvas concentración-tiempo para reacciones reversibles en serie.

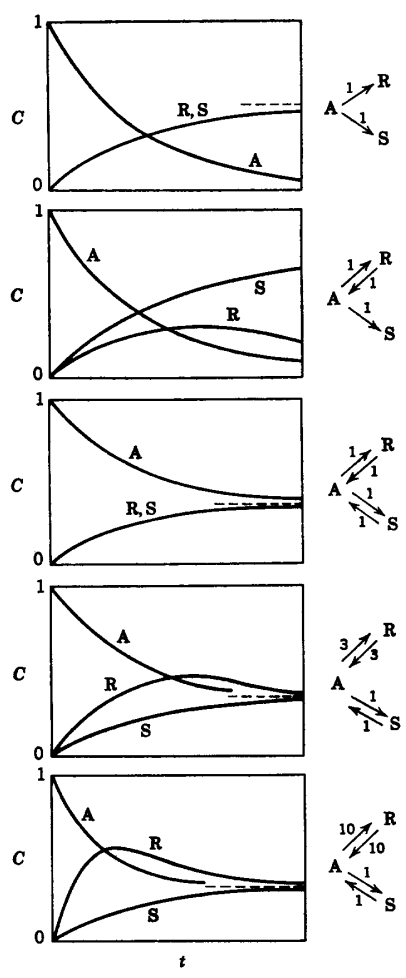
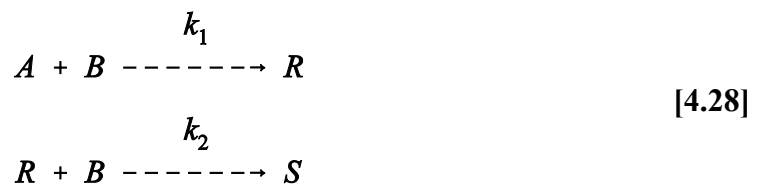


Figura 4.5: Curvas concentración-tiempo para reacciones reversibles en paralelo.

REACCIONES IRREVERSIBLES EN SERIE-PARALELO

Reacciones múltiples que transcurren por etapas en serie y por etapas en paralelo:



Ecuaciones cinéticas de primer orden:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B \quad [4.29]$$

$$-r_B = -\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A C_B + k_2 C_R C_B \quad [4.30]$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_B \quad [4.31]$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R C_B \quad [4.32]$$

Estudio cualitativo de la distribución de productos suponiendo dos recipientes, uno que contiene el reactivo A y otro que contiene el reactivo B, que se mezclan siguiendo tres métodos diferentes:

Método 1: Adición lenta de A sobre B (Figura 4.6):

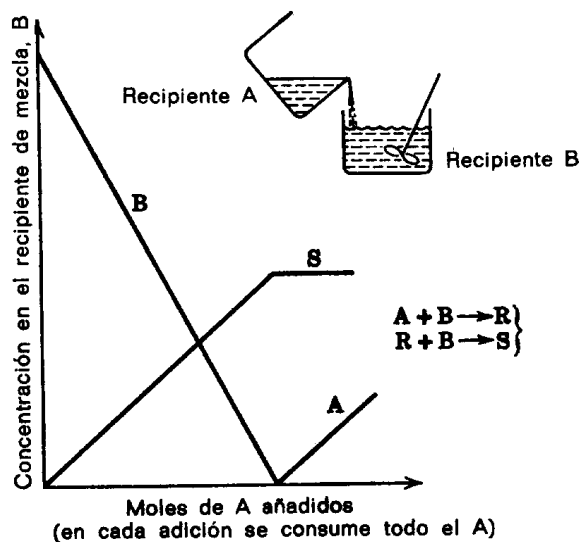


Figura 4.6: Distribución de productos en reacciones serie-paralelo. A sobre B.

Método 2: Adición lenta de B sobre A (Figura 4.7):

Método 3: Mezcla simultánea y rápida de A y B (Figura 4.7):

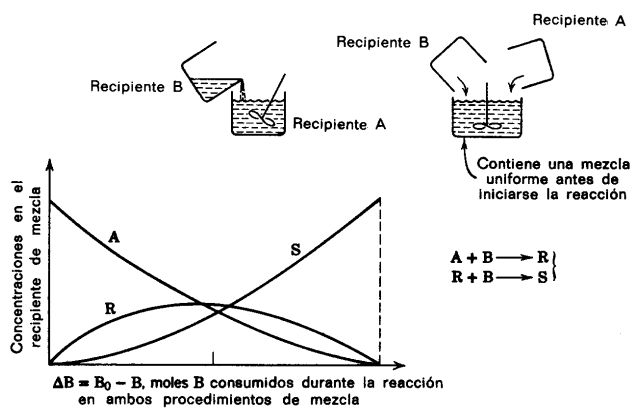
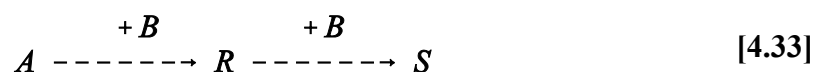


Figura 4.7: Distribución de productos en reacciones serie-paralelo. B sobre A y A+B.

La distribución de productos es completamente diferente según la forma de contacto de los reactivos.

Como **A** no es común, se observa un comportamiento típico de las reacciones en serie:



Como **B** es común, se observa un comportamiento típico de las reacciones en paralelo:



Conclusión: Las reacciones en serie-paralelo pueden analizarse en función de sus reacciones constituyentes, ya que la forma de contacto para la distribución favorable de productos es la misma que para las reacciones constituyentes.

Relación cuantitativa de la distribución de productos (eliminar el tiempo):

Dividiendo [4.31] y [4.29]:

$$\frac{r_R}{-r_A} = \frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_B}{k_1 C_A C_B} = 1 - \frac{k_2 C_R}{k_1 C_A} \quad [4.35]$$

Condiciones límites:

$$C_A = C_{A0} \quad C_R = C_{R0} = 0 \quad [4.36]$$

Cambio de variables:

$$z = \frac{C_R}{C_A} \quad [4.37]$$

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{1}{1 - \frac{k_2}{k_1}} \left[\left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{\frac{k_2}{k_1}} - \frac{C_A}{C_{A0}} \right] \quad [k_2 \neq k_1] \quad [4.38]$$

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{C_A}{C_{A0}} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} \quad [k_2 = k_1] \quad [4.39]$$

Concentraciones de los otros componentes en cualquier instante:

$$C_{A_0} = C_A + C_R + C_S \quad [4.40]$$

$$C_{B_0} = C_B + C_R + 2 C_S \quad [4.41]$$

$$\frac{C_S}{C_{A_0}} = 1 - \frac{C_A}{C_{A_0}} - \frac{C_R}{C_{A_0}} = x_A - \frac{C_R}{C_{A_0}} \quad [4.42]$$

$$\frac{C_B}{C_{A_0}} = \frac{C_B}{C_{A_0}} - \frac{C_R}{C_{A_0}} - 2 \frac{C_S}{C_{A_0}} \quad [4.43]$$

Figura 4.8: distribución de productos como curvas independientes del tiempo.

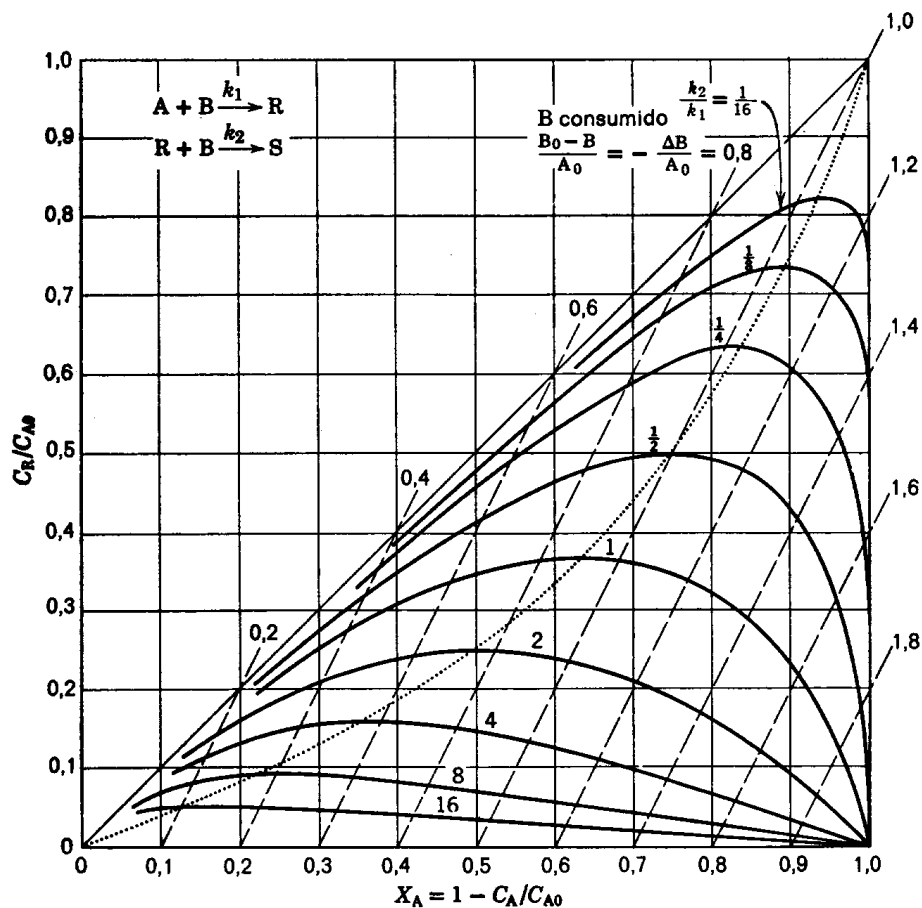


Figura 4.8: Distribución de productos en para reacciones serie-paralelo.

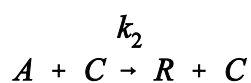
CINÉTICA DE REACCIONES CATALIZADAS

Reacciones catalizadas: reacciones cuya velocidad está alterada por la presencia de una sustancia que no es reactivo ni producto, o por uno de los productos de la reacción (reacciones autocatalíticas).

Casos especiales de reacciones múltiples: son descritas por más de una ecuación cinética.

Como el catalizador no forma parte de la estequiometría no son aplicables los conceptos de “producto deseado”, rendimiento y selectividad.

REACCIONES IRREVERSIBLES CATALIZADAS



Reacción catalizada: presencia de catalizador C de concentración invariable con el tiempo.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad [4.45]$$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_C \quad [4.46]$$

Concentración de catalizador constante:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2 C_C) C_A \quad [4.47]$$

$$\ln \frac{1}{1 - x_A} = k' t \quad [4.48]$$

Coeficientes k_1 y k_2 : realizar experiencias con varias concentraciones de catalizador:

$$k' = k_1 + k_2 C_C \quad [4.49]$$

REACCIONES IRREVERSIBLES AUTOCATALÍTICAS



Reacción “autocatalítica”: uno de los productos actúa como catalizador.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_R \quad [4.51]$$

$$C_A + C_R = C_{A_0} + C_{R_0} = C_o \quad [4.52]$$

$$M = \frac{C_{R_0}}{C_{A_0}} \quad [4.53]$$

$$\ln \frac{C_{A_0} (C_o - C_A)}{C_A (C_o - C_{A_0})} = C_o k t \quad [4.54]$$

$$\ln \frac{M + X_A}{M (1 - X_A)} = C_{A_0} (M + 1) k t \quad [4.55]$$

Características de la reacción (**Figura 4.9**):

- S Inicialmente ha de existir **R**
- S La velocidad aumenta a medida que se va formando **R**
- S La velocidad tiende a cero cuando casi ha desaparecido **A**
- S **Máximo de velocidad** cuando:

$$C_A = C_R \quad [4.56]$$

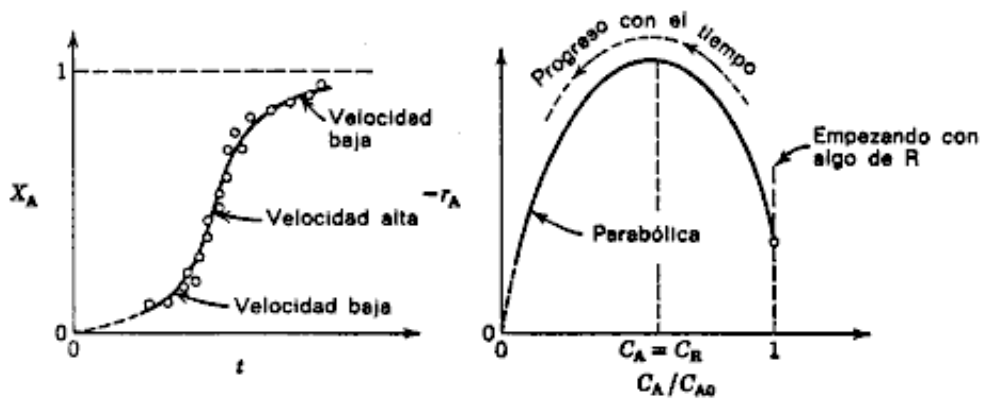


Figura 4.9: Comportamiento de las reacciones autocatalíticas.

TEMA 5:
CINÉTICA HETEROGÉNEA.
TRANSFERENCIA DE MATERIA

CARACTERÍSTICAS DE LAS REACCIONES HETEROGÉNEAS

- T Se requiere más de una fase para que la reacción transcurra del modo que lo hace.
- T Reacción en una fase, pero reactivos y/o productos transportados entre fases.
- T Reacción en la interfase.

- X La velocidad de reacción dependerá también del modo de contacto entre las fases.
- X Las reacciones heterogéneas siempre más complejas que las homogéneas.

Las etapas de un proceso heterogéneo pueden tener lugar en:

- j Paralelo: velocidad global igual a la suma de velocidades de cada etapa.
- j Serie: en estado estacionario todas deben transcurrir con igual velocidad.

Combinación de velocidades de las distintas etapas: no se conocen las concentraciones intermedias; se expresa la velocidad en función de la diferencia global de concentraciones:

" Si las expresiones cinéticas para todas las etapas del proceso son lineales, se eliminan las concentraciones intermedias. Si no son lineales, se linealiza la expresión de la velocidad no lineal:

$$f(C) \approx f(C_o) + \frac{C - C_o}{1} f'(C_o) \quad [5.1]$$

" Si una de las etapas es más lenta que las restantes (mayor resistencia), se considera que es la única que influye en la resistencia global ("**etapa controlante**").

TRANSPORTE DE MATERIA ENTRE FASES

En los sistemas heterogéneos, la obligada presencia de dos fases implica la existencia de una interfase.

Cuando un componente se transporta desde una fase a otra, hay que considerar dos tipos de transporte:

Transporte a través de la interfase.

Transporte a través de cada una de las fases.

TRANSPORTE A TRAVÉS DE LA INTERFASE: EQUILIBRIO ENTRE FASES

Se considera que la interfase no opone resistencia al transporte: en la interfase se alcanza el equilibrio de forma instantánea.

En la mayoría de los casos de cinética heterogénea una de las fases siempre es un gas, mientras que la otra es un líquido o un sólido: dos tipos de fenómenos diferentes: absorción y adsorción.

j **Absorción:** Transporte de materia entre una fase gaseosa y una fase líquida, basado en la capacidad del líquido para retener cierta cantidad de gas (**solubilidad**).
“**Estado de equilibrio**”: relación entre la presión parcial en el gas de la sustancia que se transfiere y su concentración en el líquido, a P y T constantes:

$$p_A = f(C_A) \quad [5.2]$$

Si esta relación es lineal (“**ley de Henry**”):

$$p_A = H_A C_A \quad [5.3]$$

j **Adsorción:** Transporte de materia entre una fase gaseosa y una fase sólida, basado en la capacidad del sólido de retener sobre su superficie cierta cantidad de gas.

“**Estado de equilibrio**”: relación entre la fracción de la superficie sólida ocupada por la sustancia adsorbida y su presión parcial en el gas, a T constante:

$$\frac{C_A}{C_v} = f(p_A) \quad [5.4]$$

Si esta relación es lineal (“**isoterma de Langmuir**”):

$$\frac{C_A}{C_v} = K_A p_A \quad [5.5]$$

TRANSPORTE DE MATERIA A TRAVÉS DE UNA FASE

Cuando una fase contiene más de un componente cuya concentración varía de un punto a otro, se produce un transporte de materia que tiende a igualar las concentraciones.

Se ha encontrado *experimentalmente* que la velocidad neta de transporte de materia en régimen laminar, J_A , o “difusión molecular” de las moléculas de **A** en un punto de una fase estacionaria, es proporcional a su gradiente de concentración en ese punto (“ley de Fick”):

$$J_A = -D_A \frac{dC_A}{dx} \quad [5.6]$$

Si el régimen es turbulento o existe una interfase de geometría compleja, la única forma posible de determinar las densidades de flujo es mediante ecuaciones empíricas (**Figura 5.1**):

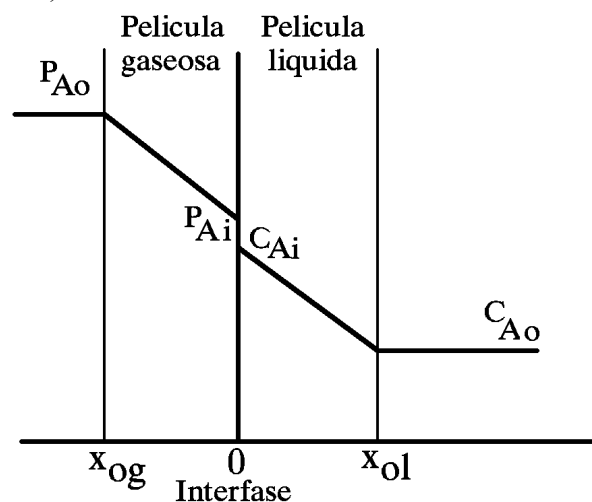


Figura 5.1 Transporte de materia en las fases.

“Coeficiente de transferencia de materia”:

Transporte desde el seno de la fase gaseosa hasta la interfase:

$$r'_A = k_g (P_{Ao} - P_{Ai}) \quad [5.7]$$

Transporte desde la interfase hasta el seno de la fase líquida:

$$r'_A = k_l (C_{Ai} - C_{Ao}) \quad [5.8]$$

TEORÍAS SOBRE LOS COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MATERIA

Obtención de los coeficientes: determinación a partir de la medida experimental de densidades de flujo y de gradientes de concentración en condiciones límites en las que pueden determinarse los valores de las concentraciones en la interfase (absorción de gases puros o desorción de líquidos puros).

Ecuaciones empíricas: relacionan los coeficientes con las variables de las que dependen: propiedades geométricas, caudal, propiedades físicas (densidad, viscosidad, etc.)
Módulos adimensionales: Reynolds, Smith, etc.

Teoría que permita su interpretación física (ninguna totalmente satisfactoria):

Obtención a partir de consideraciones teóricas basadas en constantes conocidas del sistema.

“Teoría de la película” (Lewis y Whithman, 1924):

' Toda la resistencia al transporte está concentrada en películas en reposo, adyacentes a la interfase.

' La diferencia de concentraciones o “fuerza impulsora” total se establece sólo a través de esta película y la concentración es uniforme en el resto del fluido.

Aplicando la ecuación de conservación del componente **A** con las condiciones del modelo (presión y temperatura constantes, régimen estacionario, transporte sólo físico y en una sola dirección) a la película líquida:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = 0 \quad [5.9]$$

Integrando con las condiciones límites:

$$\begin{aligned}x = 0 &\rightarrow C_A = C_{Ai} \\x = x_o &\rightarrow C_A = C_{Ao}\end{aligned}\quad [5.10]$$

$$C_A = \frac{C_{Ao} - C_{Ai}}{x_o} x + C_{Ai}\quad [5.11]$$

La expresión [5.11] es la ecuación de una recta (perfil de concentración es “plano”).

De forma similar podrá deducirse el perfil en la película gaseosa.

Densidad de flujo o velocidad de transporte de materia:

$$r'_A = -D_A \frac{dC_A}{dx} = \frac{D_A}{x_o} (C_{Ai} - C_{Ao})\quad [5.12]$$

Comparando con la ecuación de definición del coeficiente de transferencia de materia de la fase líquida, [5.8]:

$$k_l = \frac{D_A}{x_o}\quad [5.13]$$

La teoría de la película predice que el coeficiente de transferencia de materia varía linealmente con la difusividad (experimentalmente varía con la raíz cuadrada).

El espesor x_o (parámetro de la teoría) no es medible directamente: se le relaciona con similares módulos adimensionales a los utilizados para correlacionar los coeficientes de transferencia de materia.

Teorías más sofisticadas:

“**Teoría de la penetración**” (Higbie, 1935 y Danckwerts, 1951):

relaciona el coeficiente con la raíz cuadrada de la difusividad

“**Teoría de la difusividad turbulenta**” (King, 1966):

incluye un término adicional, función potencial de la distancia (“difusividad turbulenta”)

*Utilización práctica de la **teoría de la película** en los estudios de cinética heterogénea.*

TEMA 6:
CINÉTICA HETEROGÉNEA
FLUIDO-FLUIDO

PLANTEAMIENTO DEL MODELO CINÉTICO

Objetivos de las reacciones heterogéneas fluido-fluido:

- " Obtener productos valiosos mediante reacciones gas-líquido
- " Eliminar productos indeseados de corrientes gaseosas con disolventes líquidos
- " Llevar a cabo reacciones líquido-líquido en sistemas inmiscibles

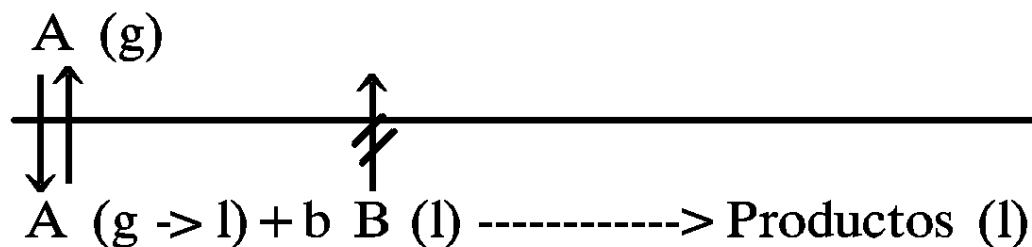
La velocidad depende del modo de contacto entre las fases:

Transporte de materia en cada una de las fases presentes

Equilibrio físico entre las fases (solubilidad, transporte en la interfase)

Modelo cinético (**Figura 6.1**):

FASE GASEOSA



FASE LIQUIDA

Figura 6.1 Esquema del modelo heterogéneo gas-líquido.

Reactivo **A** en una fase gaseosa

Reactivo **B** en una fase líquida

Reactivo **A** gaseoso es soluble en el líquido

Reactivo **B** no es soluble en el gas (no volátil, presión de vapor muy baja)

Reacción entre **A** y **B** se produce sólo en la fase líquida

Reacción irreversible y de segundo orden ($-r_A = k C_A C_B$):



Interfase gas-líquido: a ambos lados se forma una película laminar en la que se produce el transporte de materia ("teoría de la película").

Reacción química provoca una modificación en los perfiles de concentración e incremento en la velocidad global respecto al proceso sólo físico.

Perfiles de concentración (**Figura 6.2**): distinción de tres zonas

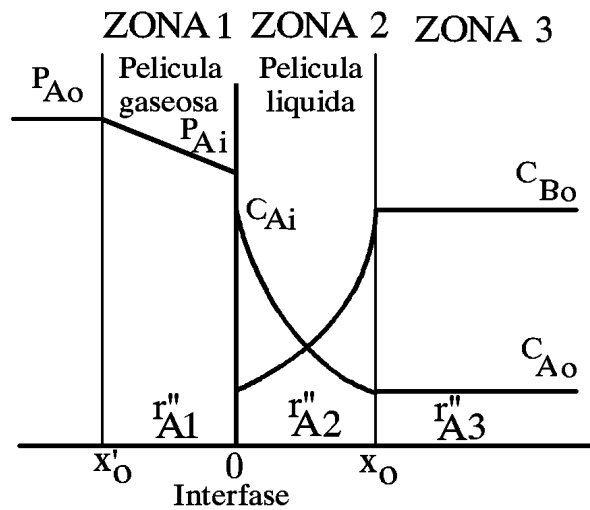


Figura 6.2 Perfiles de concentración en las reacciones gas-líquido.

- ' **Zona 1:** sólo existe transporte de materia; velocidad global:

$$(-r_{A1}^{\prime\prime}) = k_g a (P_{Ao} - P_{Ai}) = \frac{P_{Ao} - P_{Ai}}{\frac{1}{k_g a}} \quad [6.2]$$

- ' **Zona 2:** transporte de materia y reacción química simultáneos; velocidad global:

$$(-r_{A2}^{\prime\prime}) = k_l a E (C_{Ai} - C_{Ao}) = \frac{C_{Ai} - C_{Ao}}{\frac{1}{k_l a E}} \quad [6.3]$$

E: “**factor de aceleración química**”: factor de incremento de la absorción debido a la reacción química en la película líquida (cociente entre la velocidad de transporte de A con reacción química y la velocidad de transporte de A con sólo transporte de materia, para la misma fuerza impulsora):

$$E = \frac{(r_{A2}^{\prime\prime})_{RQ}}{(r_{A2}^{\prime\prime})_{ABS}} \quad [6.4]$$

- ' **Zona 3:** sólo reacción química; velocidad global:

$$(-r_{A3}^{\prime\prime}) = k \beta C_{Ao} C_{Bo} = \frac{C_{Ao}}{\frac{1}{k \beta C_{Bo}}} \quad [6.5]$$

§: “**retención líquida**” (“*holdup*”): volumen de líquido retenido por unidad de volumen de reactor.

Y Resistencias en serie de las tres zonas

Y Flujo continuo y estacionario

Y Ley de Henry ($P_A = H C_A$)

$$(-r_A') = \frac{P_{Ao} - HC_{Ai}}{\frac{1}{k_g a}} = \frac{H(C_{Ai} - C_{Ao})}{\frac{H}{k_l a E}} = \frac{H C_{Ao}}{k \beta C_{Bo}} \quad [6.6]$$

sumando numeradores y denominadores:

$$(-r_A') = \frac{P_{Ao}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_l a E} + \frac{H}{k \beta C_{Bo}}} \quad [6.7]$$

Conclusión similar: aplicación de las ecuaciones de continuidad bajo las hipótesis de la teoría de la película para la cinética en estudio:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = k C_A C_B \quad [6.8]$$

$$D_B \frac{d^2 C_B}{dx^2} = b k C_A C_B \quad [6.9]$$

condiciones límites:

$$x = 0 \quad C_A = C_{Ai} \quad \frac{dC_B}{dx} = 0 \quad [6.10]$$

$$x = x_o \quad D_A \frac{dC_A}{dx} = k C_{Ao} C_{Bo} \left(\frac{\beta}{a} - x_o \right) \quad C_B = C_{Bo} \quad [6.11]$$

Análisis de la segunda condición límite (**Figura 6.3**):

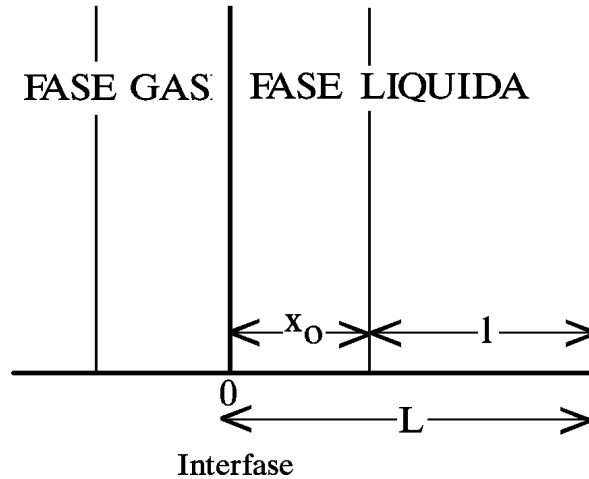


Figura 6.3 Coordenadas espaciales de la fase líquida.

En el seno de la fase líquida no existe difusión pero sí reacción química:
Caudal de A a través de la interfase igual al que reacciona en el seno del líquido:

$$D_A \frac{dC_A}{dx} S_{int} = k C_{Ao} C_{Bo} S_{int} l \quad [6.12]$$

$$l = L - x_o \quad [6.13]$$

$$L = \frac{\beta}{a} = \frac{\text{volumen de líquido retenido por unidad de volumen de reactor}}{\text{superficie interfacial por unidad de volumen de reactor}} \left[\frac{m^3/m^3}{m^2/m^3} \right] \quad [6.14]$$

La ecuación [6.12] quedará de la forma:

$$D_A \frac{dC_A}{dx} = k C_{Ao} C_{Bo} \left(\frac{\beta}{a} - x_o \right) \quad [6.15]$$

que es la condición límite expresada por la ecuación [6.11].

REGÍMENES DE REACCIÓN: MÓDULO DE HATTA

Varios regímenes de reacción (comportamientos del sistema) según la importancia relativa de los fenómenos en cada una de las zonas: diferentes perfiles de concentración.

Perfiles de concentración expresados en función de un módulo adimensional:

“Módulo de Hatta”, (Ha): relación entre la reacción química y el proceso difusivo

$$Ha^2 = \left[\frac{\text{máxima conversión debido a la reacción química}}{\text{máxima difusión}} \right]_{\text{película}} \quad [6.16]$$

Para una cinética de segundo orden:

$$Ha^2 = \frac{k C_{Ai} C_{Bo} x_o}{D_A \frac{C_{Ai} - 0}{x_o}} = \frac{k}{D_A} x_o^2 C_{Bo} \quad [6.17]$$

Teoría de la película:

$$x_o = \frac{D_A}{k_1} \quad [6.18]$$

Por tanto:

$$Ha^2 = \frac{D_A k C_{Bo}}{k_1^2} \quad [6.19]$$

o bien:

$$Ha = \frac{1}{k_1} \sqrt{k D_A C_{Bo}} \quad [6.20]$$

Estudio de regímenes de reacción más representativos en reacciones heterogéneas gas-líquido:

Obtención de la ecuación de velocidad

REACCIONES RÁPIDAS ($Ha > 3$)

El reactivo gaseoso **A** se agota en la película líquida ($C_{A0} = 0$): **$Ha > 3$**
Simplificación de la ecuación general [6.7]:

$$(-r_A') = \frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_l a E}} \quad [6.21]$$

Necesario conocer el valor de **E** (*función del régimen de reacción*):

- S Estudio de casos límites:
 - T Reacción instantánea
 - T Reacción de pseudo-primer orden
- S Estudio de caso general

CASO LÍMITE: REACCIÓN INSTANTÁNEA ($Ha > 3$; $Ha > 5 E_i$; $E = E_i$)

A y **B** no coexistirán en ningún punto de la película líquida.
Perfiles de concentración mostrados en la **Figura 6.4**

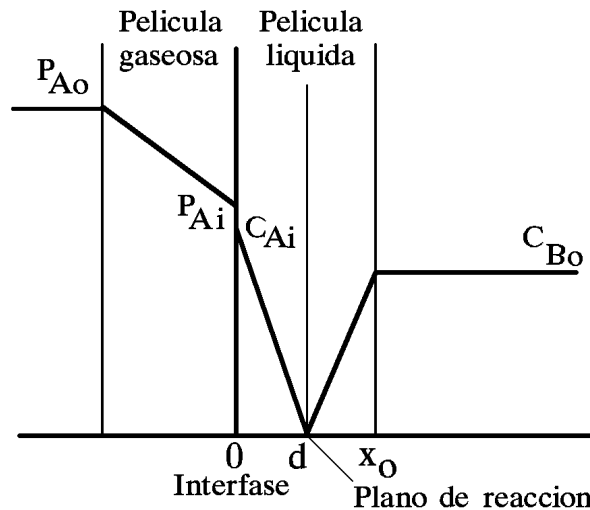


Figura 6.4 Perfil de concentración de la reacción instantánea.

d: distancia a la que está situado el llamado “**plano de reacción**”.

Densidades de flujo, r'_i (mol/m²A):

$$b r'_A = -r'_B \quad [6.22]$$

o bien:

$$b D_A \frac{C_{Ai} - 0}{d} = D_B \frac{C_{Bo} - 0}{x_o - d} \quad [6.23]$$

de donde:

$$d = \frac{x_o}{1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{C_{Bo}}{b C_{Ai}}} \quad [6.24]$$

Velocidad global volumétrica (teoría de la película):

$$(-r'_A) = k_l a C_{Ai} \left(1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{C_{Bo}}{b C_{Ai}} \right) \quad [6.25]$$

Si la resistencia ofrecida por la fase gaseosa fuese despreciable ($P_{A_0} = P_{A_i}$), [6.21] queda:

$$(-r_A') = \frac{P_{A_i}}{\frac{H}{k_l a E}} = k_l a E C_{A_i} \quad [6.26]$$

Comparando con [6.25]:

$$E = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{C_{B_0}}{b C_{A_i}} = E_i \quad [6.27]$$

E_i : factor de aceleración (adimensional) **“factor de aceleración instantánea”**

Cuando se opera a concentraciones altas del reactivo líquido y a presiones parciales muy bajas del reactivo gaseoso:

$$D_B C_{B_0} \gg D_A b C_{A_i} \quad [6.28]$$

y en la ecuación [6.24] se tendrá que $d = 0$:

“Reacción instantánea interfacial”: plano de reacción en la interfase (Figura 6.5): resistencia despreciable de la fase líquida frente a la de la fase gaseosa (cálculo del coeficiente $k_g a$):

$$(-r_A') = \frac{P_{A_0}}{\frac{1}{k_g a}} = k_g a P_{A_0} \quad [6.29]$$

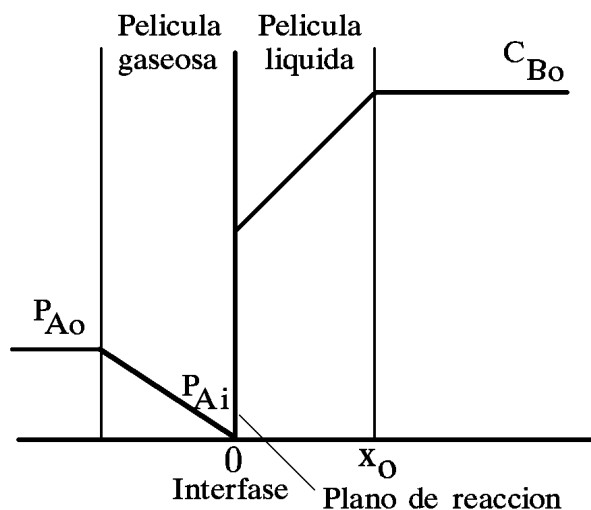


Figura 6.5 Perfil de concentración de la reacción instantánea interfacial.

CASO LÍMITE: REACCIÓN DE PSEUDO-PRIMER ORDEN ($Ha > 3$; $Ha < E_i/5$; $E = Ha$)

Concentración de **B** mucho mayor que concentración de **A** ($C_B \cdot cte$).
Perfiles de concentración mostrados en la **Figura 6.6**.

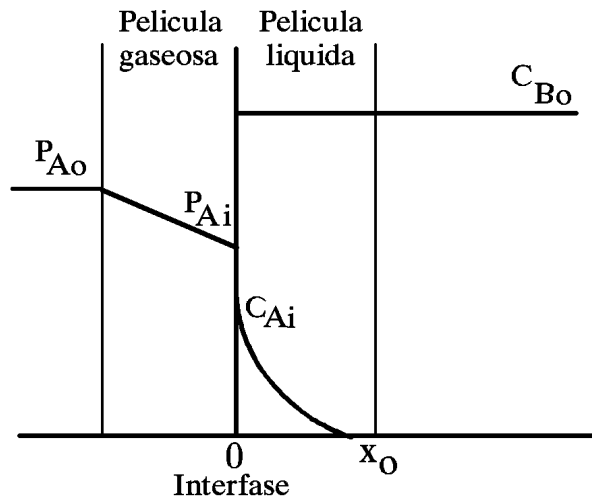


Figura 6.6 Perfil de concentración de la reacción de pseudo-primer orden.

Ecuación cinética (primer orden):

$$-r_A = k C_A C_B = k C_{Bo} C_A = k' C_A \quad [6.30]$$

Sistema de ecuaciones diferenciales simplificado:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = k' C_A \quad [6.31]$$

condiciones límites:

$$x = 0 \quad C_A = C_{Ai} \quad [6.32]$$

$$x = x_o \quad C_A = C_{Ao} = 0 \quad [6.33]$$

Integración analítica de la ecuación diferencial:

$$E = \frac{Ha}{\operatorname{tgh} Ha} \quad [6.34]$$

Como además $Ha > 3$:

$$\operatorname{tgh} 3 \approx 1 \quad [6.35]$$

$$E = Ha \quad [6.36]$$

La ecuación [6.21] queda:

$$(-r_A') = \frac{P_{Ao}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_l a Ha}} \quad [6.37]$$

o bien:

$$(-r_A') = \frac{P_{Ao}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{a \sqrt{k C_{Bo} D_A}}} = \frac{P_{Ao}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{a \sqrt{k' D_A}}} \quad [6.38]$$

CASO GENERAL

Reacciones rápidas, en general:

$$C_{Ao} = 0$$

$$Ha > 3$$

$$(-r_A'') = \frac{P_{Ao}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{E k_l a}} \quad [6.39]$$

Perfiles de concentración mostrados en la **Figura 6.7**

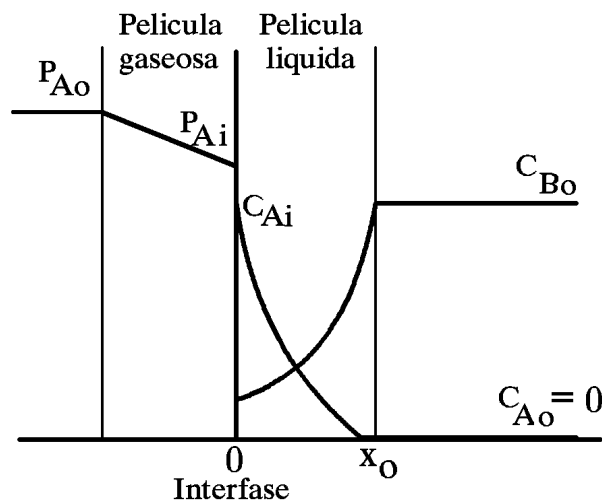


Figura 6.7 Perfil de concentración de la reacción rápida (en general).

Factor de aceleración **E** no tiene una expresión analítica sencilla:

Ecuación de Van Krevelen y Hoftijzer (1958) para reacción de segundo orden:

$$E = \frac{Ha \left(\frac{E_i - E}{E_i - 1} \right)^{\frac{1}{2}}}{\operatorname{tgh} \left[Ha \left(\frac{E_i - E}{E_i - 1} \right)^{\frac{1}{2}} \right]} \quad [6.40]$$

Valor de **E** implícito, por lo que elaboraron un gráfico para obtener **E** en función de **Ha** y **E_i** (**Figura 6.8**).

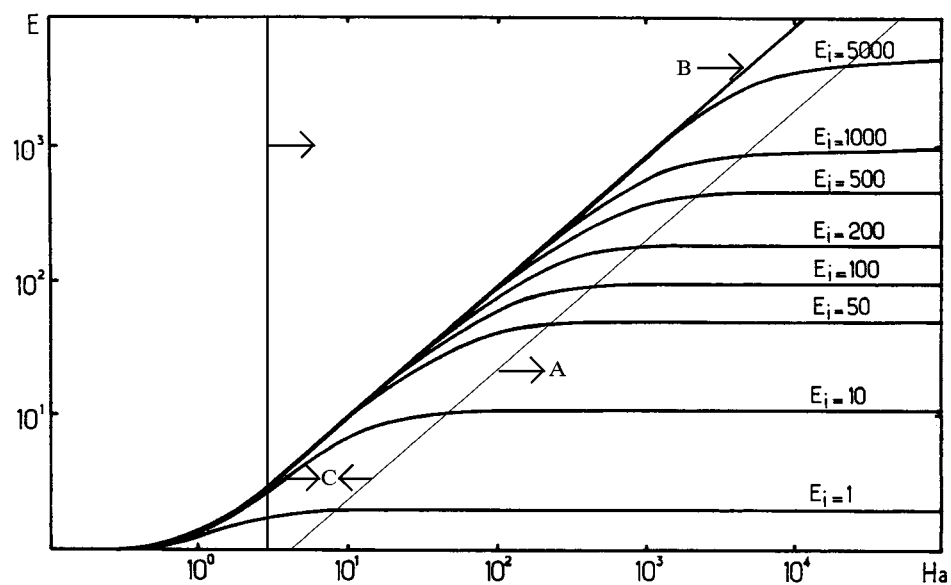


Figura 6.8 Diagrama de Van Krevelen y Hoftijzer.

La **Figura 6.8** permite distinguir tres regiones, correspondientes a los tres casos:

Región A, donde $Ha > 5 E_i$ y $E = E_i$, independientemente del valor de Ha , es la correspondiente al caso límite de reacción instantánea.

Región B, donde $E_i > 5 Ha$ y $E = Ha$, es la correspondiente al caso límite de reacción de pseudo-primer orden.

Región C, corresponde al caso general de reacción rápida ($Ha > 3$), obteniéndose el valor de E por lectura sobre el eje de ordenadas a partir de los valores calculados de Ha y de E_i .

REACCIONES LENTAS ($Ha < 0,02$; $E = 1$)

Reactivo gaseoso A no reacciona en la película líquida (sólo transporte difusivo de A)
Perfiles de concentración mostrados en la **Figura 6.9**:

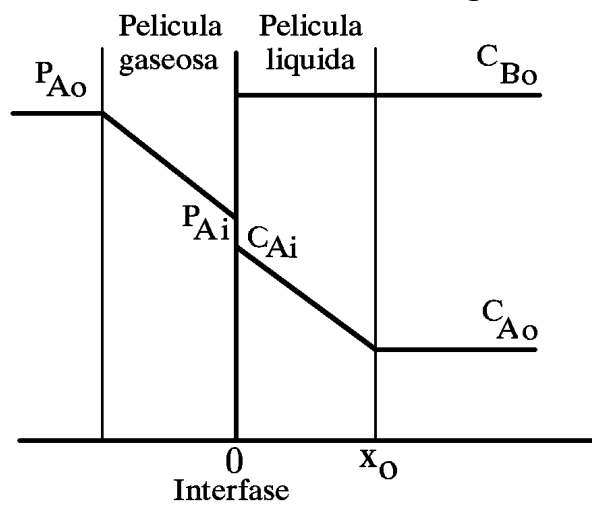


Figura 6.9 Perfil de concentración de la reacción lenta.

La ecuación general, [6.7] queda (tres resistencias en serie):

$$(-r_A') = \frac{P_{Ao}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_l a} + \frac{H}{k \beta C_{Bo}}} \quad [6.41]$$

La magnitud relativa de cada uno de los términos permitirá simplificaciones.

Simplificación: la única resistencia importante es la debida a la reacción química en el seno del líquido: no existen resistencias difusionales en las películas gaseosa y líquida:

$$P_{A0} = P_{Ai} \text{ y } C_{Ai} = C_{A0}$$

Perfiles de concentración mostrados en la **Figura 6.10**:

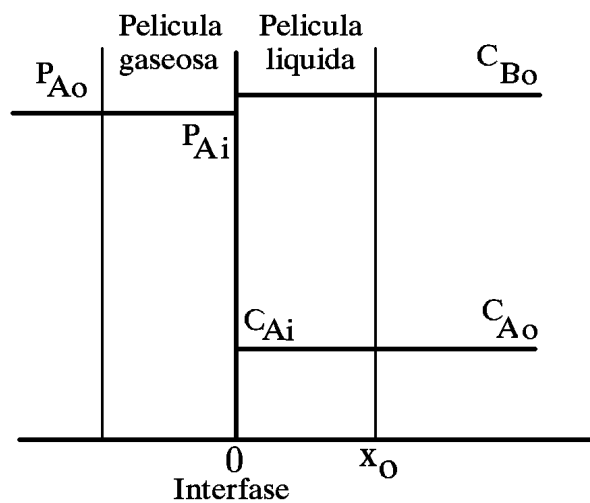


Figura 6.10 Perfil de concentración de la reacción muy lenta.

La ecuación [6.41] queda:

$$(-r_A'') = \frac{k \beta C_{B0} P_{A0}}{H} = k \beta C_{B0} C_{A0} \quad [6.42]$$

Se produce cuando la reacción química puede considerarse “**infinitamente lenta**”.

RÉGIMEN DE REACCIÓN INTERMEDIO ($3 > Ha > 0,02$; $E > 1$)

Cierta cantidad del reactivo gaseoso A reacciona en el seno de la fase líquida y otra en la película líquida al mismo tiempo que se difunde en ella.

Perfiles de concentración mostrados en la **Figura 6.11**:

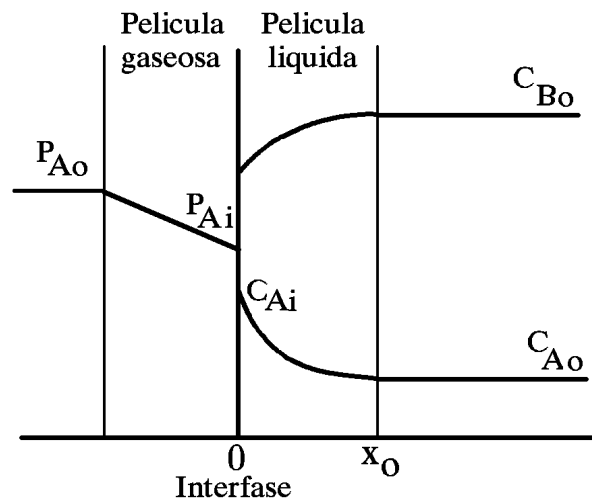


Figura 6.11 Perfil de concentración del régimen de reacción intermedio.

Ecuación general [6.7] no simplificable:

$$(-r_A') = \frac{P_{Ao}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_l a E} + \frac{H}{k \beta C_{Bo}}} \quad [6.43]$$

Caso más general de todos (el más complicado para el cálculo de E):

Levenspiel propone una ecuación aproximada:

$$E = 1 + \frac{Ha^2}{3} \quad [6.44]$$

Análisis de la influencia relativa de cada una de las resistencias opuestas por la fase líquida (se considerará despreciable la resistencia opuesta por la fase gaseosa):

Simplificación de la ecuación [6.43]:

$$(-r_A') = \frac{P_{A_0}}{\frac{H}{k_1 a E} + \frac{H}{k \beta C_{B_0}}} = \frac{C_{A_i}}{\frac{1}{k_1 a E} + \frac{1}{k \beta C_{B_0}}} \quad [6.45]$$

Primer sumando (película líquida) dos resistencias:

Extremo inferior: sólo resistencia difusiva (reacción lenta; $E = 1$; perfil plano; $Ha < 0,02$)

Extremo superior: sólo resistencia a la reacción química (reacción rápida; $C_{A_0} = 0$; $Ha > 3$)

Entre ambos extremos, el perfil de concentración de **A** tendrá una cierta curvatura, que será un índice de la importancia relativa de la reacción química frente a la difusión, ambas en la película líquida, es decir, el valor de **E** (Figura 6.12).

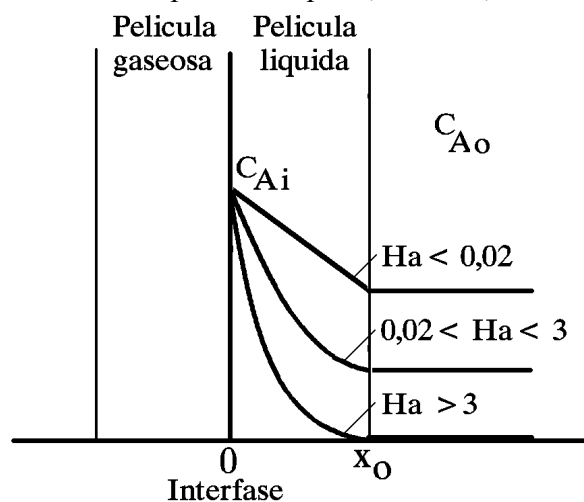


Figura 6.12 Límites del régimen de reacción intermedio.

Curvatura del perfil de concentración de A (**Figura 6.13**) valores relativos de:
 Densidad de flujo del componente A en la interfase (pendiente $i-i'$)
 Densidad de flujo en el extremo de la película (pendiente $j-j'$)
 El cociente entre las pendientes $i-i'$ y $j-j'$ es, por definición, el factor E.

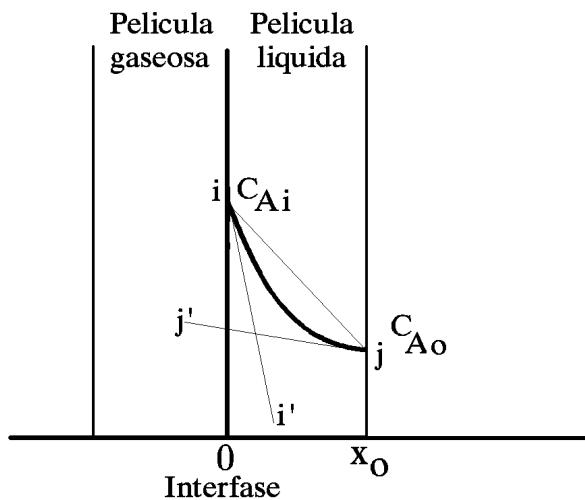


Figura 6.13 Curvatura del perfil de concentración del régimen de reacción intermedio.

Para el régimen de reacción intermedio: siempre $i-i' \approx j-j'$.

Cuando Ha se aproxima a 0,02 (reacciones “intermedias lentas”), y en el límite:

$$i-i' \approx j-j' \approx i-j \quad [6.46]$$

o bien:

$$E = \frac{i-i'}{j-j'} = 1 \quad [6.47]$$

entrándose en el régimen de las reacciones lentas.

Cuando Ha se aproxima a 3, (reacciones “intermedias rápidas”), y en el límite:

$$i-i' \gg j-j' \quad [6.48]$$

o bien:

$$E = \frac{i-i'}{j-j'} \gg 1 \quad [6.49]$$

entrándose en el régimen de las reacciones rápidas.

UTILIZACIÓN DE LA ECUACIÓN GENERAL DE VELOCIDAD

En la ecuación general de velocidad, [6.7], se conocen:

- ' Condiciones del sistema (P_{A0} , C_{B0})
- ' Datos hidrodinámicos (ϕ , a , k_g , k_p)
- ' Datos difusivos (D_A , D_B)
- ' Datos de equilibrio (H)
- ' Datos cinéticos (k)

Sólo será necesario determinar E para obtener la velocidad global, r_A

Como E depende, a su vez, del régimen de reacción (Ha y E_i), el primer paso ha de ser el cálculo de éstos mediante sus ecuaciones de definición:

$$Ha = \frac{1}{k_l} \sqrt{k D_A C_{B0}} \quad [6.50]$$

$$E_i = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{C_{B0}}{b C_{Ai}} = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{H C_{B0}}{b P_{Ai}} \quad [6.51]$$

En la ecuación de E_i interviene el valor de la presión interfacial, P_{Ai} , que es desconocido:

Suponer un valor inicial (considerar la resistencia en la fase gaseosa despreciable):

$$P_{A0} = P_{Ai}$$

Si se comprueba posteriormente que esta afirmación no es válida:

$$P_{Ai}' < P_{Ai} \text{ (comprobar siempre la validez del valor utilizado)}$$

Esquema del procedimiento a seguir para el cálculo de E para los diferentes regímenes de reacción.

Cuando $Ha > 3$ (reacción rápida), el régimen de reacción depende, a su vez, de E_i :

' Si $Ha < E_i/5$ (reacción de pseudo-primer orden), se tendrá:

$$E = Ha \quad [6.52]$$

Aunque, en principio, E_i sería supuesto, como P_{Ai} está en el denominador de la ecuación [6.51], si la resistencia en fase gaseosa no fuese despreciable, esto es, $P_{Ai} < P_{Ao}$, E_i sería aún mayor, por lo que se cumpliría con mayor razón el supuesto de la reacción de pseudo-primer orden siendo, en cualquier caso, válido el valor obtenido para E .

' Si $E_i/5 < Ha < 5 E_i$ (reacción rápida, en general), el valor de E se obtendrá de la gráfica de Van Krevelen y Hofstijzer (Figura 6.8). También en este caso, si la resistencia de la fase gaseosa no fuera despreciable, aumentaría el valor de E_i , por lo que, o bien el supuesto de la reacción rápida en general se seguiría cumpliendo, o bien se estaría en el caso de reacción de pseudo-primer orden. En cualquiera de los casos sería válido el valor obtenido para E .

' Si $Ha > 5 E_i$ (reacción instantánea), será necesario tener en cuenta la importancia relativa de la resistencia de la fase gaseosa, lo que obliga a llevar a cabo un tanteo para obtener el valor de E .

Se comienza suponiendo $P_{Ao} = P_{Ai}$, esto es, $E = E_i$, y se evalúan las resistencias opuestas por cada una de las fases:

$$R_G = \frac{1}{k_g a} \quad [6.53]$$

$$R_L = \frac{H}{k_l a E} \quad [6.54]$$

Si R_G no es despreciable frente a R_L , la suposición no será correcta, siendo necesario, por tanto, suponer un nuevo valor de P_{Ai} : $P_{Ai}' < P_{Ai}$. Este nuevo valor suele obtenerse definiendo la “fracción de resistencia opuesta por la fase gaseosa respecto a la resistencia total”, x_g , como:

$$x_g = \frac{P_{Ao} - P_{Ai}}{P_{Ao}} = \frac{\frac{1}{k_g a}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_l a E}} \quad [6.55]$$

de tal forma que:

$$P_{Ai} = P_{Ao} (1 - x_g) \quad [6.56]$$

Es decir, con el primer valor calculado para E se obtiene un nuevo valor de P_{Ai} a partir de esta ecuación, lo que permitirá calcular un nuevo E_i a partir de [6.51] y, en su caso, con ayuda de la gráfica de Van Krevelen y Hoftijzer (**Figura 6.8**), un nuevo E . Si éste coincide con el anterior, se habrá encontrado el E buscado y el último P_{Ai} será el correcto. En caso contrario, se volvería a calcular un nuevo P_{Ai} mediante la ecuación [6.56] y se repetiría el proceso.

Obsérvese que puede darse el caso límite de que $P_{Ai} \rightarrow 0$, es decir, reacción instantánea interfacial, en el que sólo existiría resistencia en la fase gaseosa y, por tanto, no tendría sentido la obtención de E .

Cuando $Ha < 0,02$ (reacción lenta), toda la reacción tiene lugar en el seno del líquido, y la película líquida sólo existe transporte difusivo, por lo que:

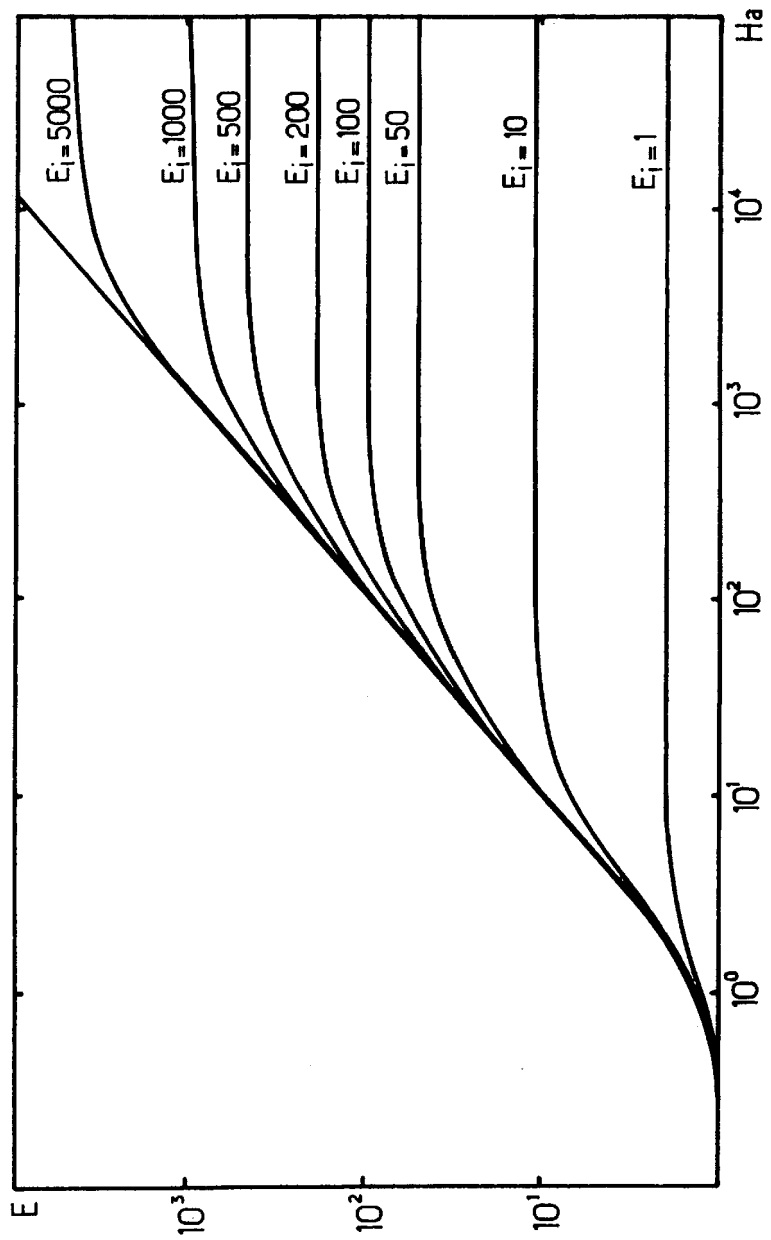
$$E = 1 \quad [6.57]$$

Cuando $0,02 < Ha < 3$ (régimen de reacción intermedio), la reacción tiene lugar tanto en el seno del líquido como en la película líquida, tomándose para el factor de aceleración el valor dado por la expresión aproximada propuesta por Levenspiel:

$$E = 1 + \frac{Ha^2}{3} \quad [6.58]$$

Regímenes de reacción para reacciones heterogéneas fluido-fluido

Ha	Régimen de reacción	Zona de reacción	Resistencias		E	-r _A [$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$]	R _{FG} = 0	R _{PL} = 0	Límites	
A + bB → Productos $-r_A = k C_A C_B$ $P_{AI} = H C_{AI}$ $Ha = \frac{1}{k_f} \sqrt{k D_A C_{B0}}$ $E_i = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_{B0}}{P_{AI}}$										
< 0,02	LENTA	SL	PG + PL + SL		1	$\frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_f a} + \frac{H}{k_f \beta C_{B0}}}$	$-r_A = \frac{P_{A0}}{k_g a + \frac{H}{k_f \beta C_{B0}}}$	$-r_A = \frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_f \beta C_{B0}}}$	MUY LENTA $-r_A = \frac{k_f \beta C_{B0} P_{A0}}{H}$ $R_{FG} = 0$ $R_{PL} = 0$	
> 0,02 < 3	INTERMEDIA	SL + PL	PG + PL + SL		$1 + \frac{Ha^2}{3}$	$\frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_f a E} + \frac{H}{k_f \beta C_{B0}}}$	$-r_A = \frac{P_{A0}}{\frac{H}{k_f a E} + \frac{H}{k_f \beta C_{B0}}}$	$-r_A = \frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_f \beta C_{B0}}}$		
				E						
				Cinética en PL						
> 5 Ha	PSEUDO ORDEN			Ha		$\frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_f a Ha}}$	$-r_A = \frac{k_f a}{H} Ha P_{A0}$			
< 5 Ha > Ha/5	GENERAL	PL	PG + PL	Gráfica Van Krevelen		$\frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_f a E}}$	$-r_A = \frac{k_f a}{H} E P_{A0}$			
< Ha/5	INSTANTÁNEA			E _i (tanteo P _{AI})		$\frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_f a E_i}}$	$-r_A = \frac{k_f a}{H} E_i P_{A0}$		INTERFACIAL $-r_A = k_g a P_{A0}$ $R_{PL} = 0$ $R_{SL} = 0$	



TEMA 7:
CINÉTICA HETEROGÉNEA
FLUIDO-SÓLIDO

PLANTEAMIENTO DEL MODELO CINÉTICO

Reacciones heterogéneas fluido-sólido: numerosas y de gran importancia industrial:

Se ponen en contacto un gas o un líquido con un sólido y reaccionan para dar: productos fluidos, sólidos o fluidos y sólidos

Partículas sólidas dos formas de comportamiento:

' Su tamaño no cambia durante la reacción:

Se forman productos sólidos o contienen impurezas que quedan adheridas como cenizas.

' Su tamaño disminuye durante la reacción:

Sólo se forman productos fluidos o los productos sólidos o las cenizas no son adherentes.

Velocidad de reacción depende del modo de contacto entre las fases:

Influye la velocidad del transporte de materia en cada una de las fases presentes.

Modelo cinético:

Reactivo **A** en una fase gaseosa y un reactivo **B** en una fase sólida.

Reacción entre **A** y **B** irreversible, isoterma y de primer orden ($-r_A = k C_A$):



“Modelo de Núcleo Decreciente”, MND, (Yagi y Kunii, 1955) **Figura 7.1:**

W La reacción se produce en primer lugar en la superficie exterior de una partícula sólida esférica.

W Después la zona de reacción se desplaza hacia el interior del sólido, dejando atrás el material completamente convertido y sólido (“cenizas”).

Existirá durante la reacción un núcleo de sólido sin reaccionar, cuyo tamaño irá disminuyendo a medida que transcurre la reacción.

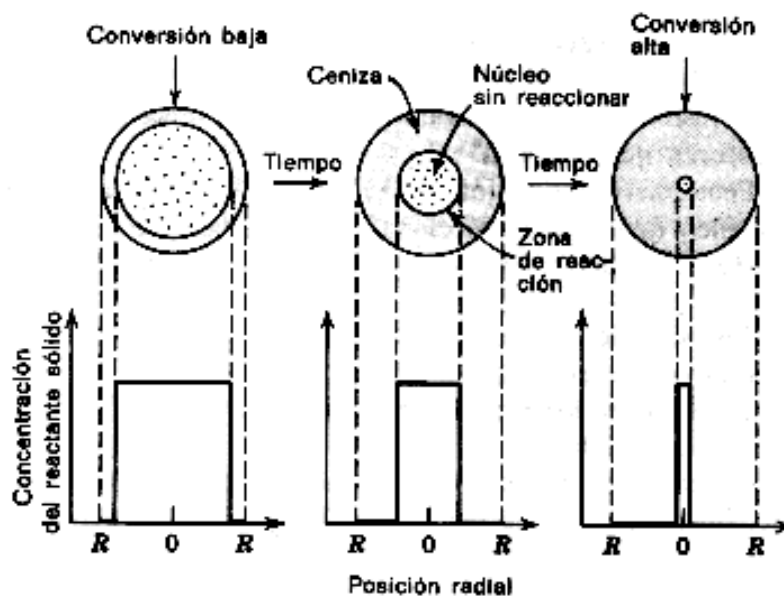


Figura 7.1: Modelo de núcleo decreciente.

Partículas de tamaño decreciente: se simplifica el modelo de núcleo decreciente.

Consideraciones de tipo general:

Partículas sólidas esféricas:

$$S = 4 \pi R^2 \quad [7.2]$$

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad [7.3]$$

Reactivo limitante el sólido: estudio de las variaciones en el reactivo **B**:

$$N_B = b N_A \quad [7.4]$$

ECUACIÓN CINÉTICA PARA PARTÍCULAS DE TAMAÑO CONSTANTE

Se presentan sucesivamente las siguientes etapas, esquematizadas en la **Figura 7.2**:

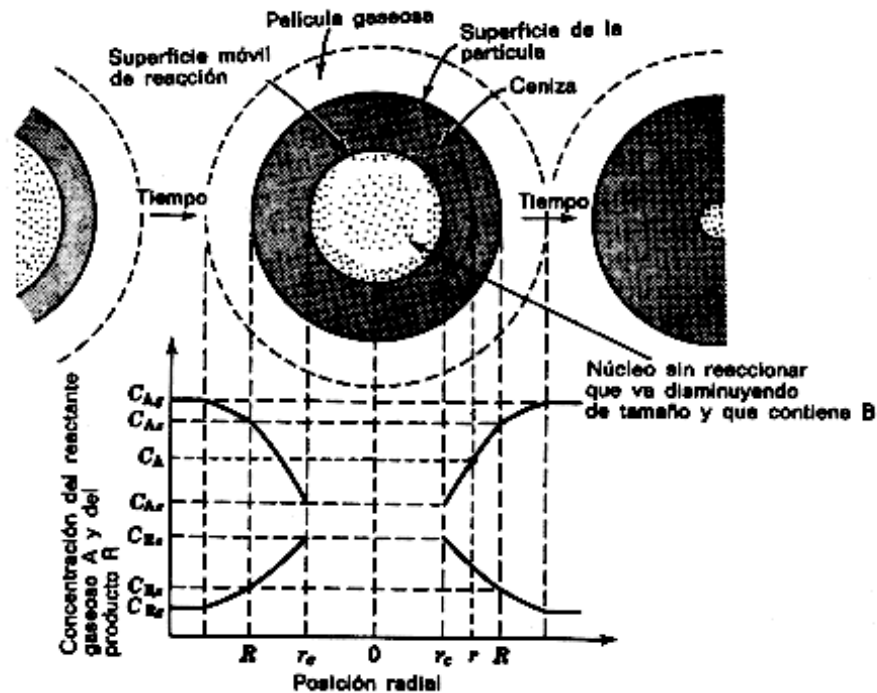


Figura 7.2: Transcurso de la reacción en partículas de tamaño constante.

- Ā Difusión del reactivo gaseoso **A** hasta la superficie del sólido a través de la película gaseosa que lo rodea.
- Ī Penetración y difusión de **A** a través de la capa de cenizas hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado (superficie de reacción).
- Ē Reacción del componente gaseoso **A** con el sólido **B** en la superficie de reacción.

Proceso esencialmente no estacionario: como las etapas se producen en serie, puede suponerse que los gradientes de concentración no varían con el tiempo (régimen estacionario para la difusión).

i **Etapa 1:** sólo existe transporte de materia a través de la película gaseosa:

$$(-r'_B)_1 = -\frac{1}{S_o} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{S_o} \frac{dN_A}{dt} = b k_g (C_{Ag} - C_{As}) \quad [7.5]$$

o bien:

$$(-r_B)_1 = -\frac{dN_B}{dt} = 4\pi R^2 b k_g (C_{Ag} - C_{As}) = \frac{b(C_{Ag} - C_{As})}{\frac{1}{4\pi R^2 k_g}} \quad [7.6]$$

i **Etapa 2:** difusión del componente **A** a través de la capa de cenizas:

Hipótesis de difusión estacionaria: velocidad de desplazamiento de **A** hacia la zona sin reaccionar mucho mayor que velocidad de desplazamiento de la interfase del núcleo sin reaccionar; el núcleo sin reaccionar permanece estacionario respecto al gradiente de concentración de **A** en la ceniza.

Velocidad de difusión de **A** hacia el núcleo sin reaccionar:

$$-\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = -J_A \quad [7.7]$$

Densidad de flujo de **A** a través de la capa de cenizas (ley de Fick para la contra-difusión equimolecular):

$$J_A = -D_e \frac{dC_A}{dr} \quad [7.8]$$

Combinado ambas ecuaciones se obtiene:

$$-\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = D_e \frac{dC_A}{dr} \quad [7.9]$$

Considerando el desplazamiento de la superficie en función del radio:

$$-\frac{1}{4\pi r^2} \frac{dN_A}{dt} = D_e \frac{dC_A}{dr} \quad [7.10]$$

Integrando:

$$-\frac{dN_A}{dt} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_c} \right) = 4\pi D_e (C_{Ac} - C_{As}) \quad [7.11]$$

Expresando la ecuación para el reactivo B:

$$(-r_B)_2 = -\frac{dN_B}{dt} = \frac{4\pi R r_c D_e b (C_{As} - C_{Ac})}{R - r_c} = \frac{b (C_{As} - C_{Ac})}{\frac{R - r_c}{4\pi R D_e r_c}} \quad [7.12]$$

i **Etapa 3:** reacción química superficial:

$$(-r'_B)_3 = -\frac{1}{S_c} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{S_c} \frac{dN_A}{dt} = b k_s C_{Ac} \quad [7.13]$$

o bien:

$$(-r_B)_3 = -\frac{dN_B}{dt} = 4\pi r_c^2 b k_s C_{Ac} = \frac{b C_{Ac}}{\frac{1}{4\pi k_s r_c^2}} \quad [7.14]$$

Transporte de materia estacionario y las tres etapas actúan como resistencias en serie:

$$-r_B = \frac{b(C_{Ag} - C_{As})}{\frac{1}{4\pi R^2 k_g}} = \frac{b(C_{As} - C_{Ac})}{\frac{R - r_c}{4\pi R D_e r_c}} = \frac{bC_{Ac}}{\frac{1}{4\pi k_s r_c^2}} \quad [7.15]$$

o bien, sumando numeradores y denominadores:

$$-r_B = -\frac{dN_B}{dt} = \frac{bC_{Ag}}{\frac{1}{4\pi R^2 k_g} + \frac{R - r_c}{4\pi R D_e r_c} + \frac{1}{4\pi k_s r_c^2}} \quad [7.16]$$

INTEGRACIÓN DE LA ECUACIÓN CINÉTICA

Integración de la ecuación [7.16] basada en las siguientes consideraciones:

Variación de **B** implica una variación en la geometría:

$$N_B = \rho_B V \left[\frac{\text{mol } B}{\text{m}^3 \text{ sólido}} \cdot \text{m}^3 \text{ sólido} \right] \quad [7.17]$$

Variación de **B** en función de la coordenada geométrica del núcleo sin reaccionar:

$$dN_B = \rho_B dV = \rho_B d\left(\frac{4}{3} \pi r^3\right) = 4 \pi \rho_B r^2 dr \quad [7.18]$$

Conversión de **B** se expresará en función de la coordenada geométrica:

$$x_B = \frac{N_{Bo} - N_B}{N_{Bo}} = 1 - \frac{N_B}{N_{Bo}} = 1 - \frac{\rho_B V}{\rho_B V_o} = 1 - \frac{\frac{4}{3} \pi r^3}{\frac{4}{3} \pi R^3} \quad [7.19]$$

es decir:

$$x_B = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^3 \quad [7.20]$$

Ecuaciones cinéticas integradas se obtendrán utilizando el tiempo adimensional t/J , (J : tiempo necesario para la reacción completa de una partícula, es decir, el obtenido para $r = 0$ ó $x_B = 1$).

Para mayor sencillez, se expresarán las relaciones tiempo-conversión.

Sustituyendo en [7.16] la ecuación [7.18] e integrando:

$$t = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] + \frac{\rho_B R^2}{6bC_{Ag}D_e} \left[1 - 3\left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] + \frac{\rho_B R}{bC_{Ag}k_s} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right) \right] \quad [7.21]$$

Teniendo en cuenta la relación entre la conversión y el tamaño de la partícula, [7.20]:

$$t = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}} [x_B] + \frac{\rho_B R^2}{6bC_{Ag}D_e} \left[1 - 3(1 - x_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x_B) \right] + \frac{\rho_B R}{bC_{Ag}k_s} \left[1 - (1 - x_B)^{\frac{1}{3}} \right] \quad [7.22]$$

Considerando el tiempo necesario para conversión completa ($x_B = 1$):

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bC_{Ag}} \left[\frac{1}{3k_g} + \frac{R}{6D_e} + \frac{1}{k_s} \right] \quad [7.23]$$

El tiempo total de conversión puede considerarse como la suma de los tiempos necesarios si cada una de las etapas en serie actuara de forma aislada:

$$\tau = \tau_{PG} + \tau_{CC} + \tau_{RQ} \quad [7.24]$$

Definiendo los tiempos de conversión total para cada etapa:

$$\begin{aligned} \tau_{PG} &= \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}} \\ \tau_{CC} &= \frac{\rho_B R^2}{6bC_{Ag}D_e} \\ \tau_{RQ} &= \frac{\rho_B R}{bC_{Ag}k_s} \end{aligned} \quad [7.25]$$

Sustituyendo estas ecuaciones en [7.22]:

$$\frac{t}{\tau} = [x_B] \frac{\tau_{PG}}{\tau} + \left[1 - 3(1 - x_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x_B) \right] \frac{\tau_{CC}}{\tau} + \left[1 - (1 - x_B)^{\frac{1}{3}} \right] \frac{\tau_{R}}{\tau} \quad [7.26]$$

Los factores J_i/J representan la contribución de cada una de las etapas al proceso global.

La ecuación [7.23] permite definir un “coeficiente cinético efectivo”, k_e , (contribución de cada una de las etapas en forma de suma de resistencias):

$$\frac{1}{k_e} = \frac{1}{3k_g} + \frac{R}{6D_e} + \frac{1}{k_s} \quad [7.27]$$

Tiempo total de conversión en función del coeficiente cinético efectivo:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{b C_{Ag} k_e} \quad [7.28]$$

ECUACIÓN CINÉTICA PARA PARTÍCULAS DE TAMAÑO DECRECIENTE

Consideración de las siguientes etapas (Figura 7.3):

- Í Difusión del reactivo A a través de la película gaseosa desde el seno de la masa gaseosa hasta la superficie del sólido.
- Ï Reacción en la superficie entre el reactivo A y el sólido.

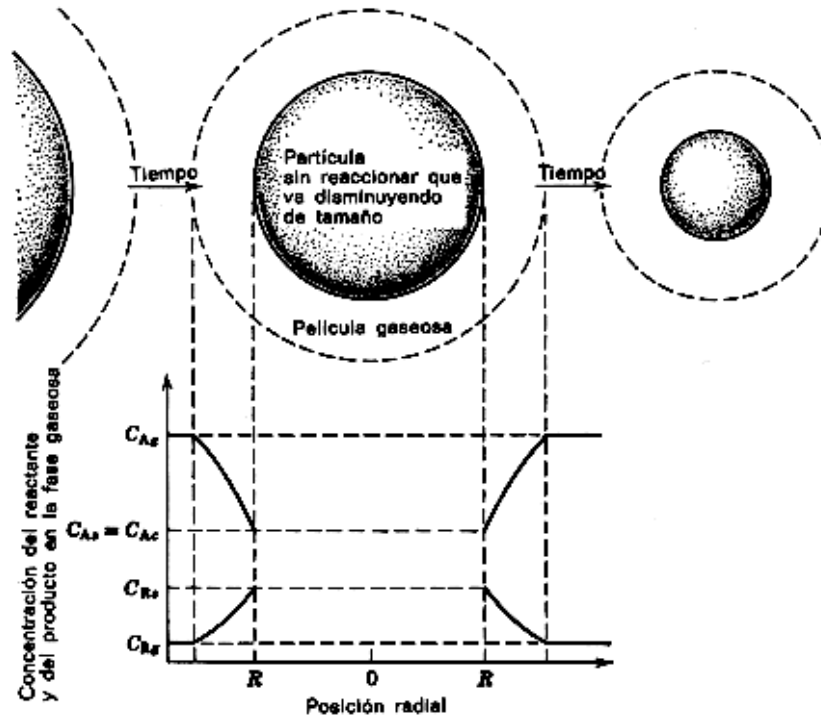


Figura 7.3: Transcurso de la reacción en partículas de tamaño decreciente.

í **Etapas 1:** mismos condicionantes que para las partículas de tamaño constante:

$$(-r'_B)_1 = -\frac{1}{S} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{S} \frac{dN_A}{dt} = b k_g (C_{Ag} - C_{Ac}) \quad [7.29]$$

Condicionante adicional de la disminución del tamaño de la partícula:

No hay capa de ceniza:

$$C_{As} = C_{Ac} \quad [7.30]$$

Superficie externa, S , no es constante:

$$S = 4 \pi r_c^2 \quad [7.31]$$

Coefficiente k_g varía con el tamaño de la partícula; se supondrán partículas pequeñas y velocidades bajas del gas ("régimen de Stokes") y así:

$$k_g = \frac{D_A}{r} \quad [7.32]$$

Ecuación cinética:

$$(-r_B)_1 = -\frac{dN_B}{dt} = 4\pi r_c^2 b \frac{D_A}{r_c} (C_{Ag} - C_{Ac}) = \frac{b(C_{Ag} - C_{Ac})}{\frac{1}{4\pi r_c D_A}} \quad [7.33]$$

i **Etapas 2:** reacción química superficial en idénticas condiciones que para las partículas de tamaño constante:

$$(-r_B)_2 = -\frac{dN_B}{dt} = 4\pi r_c^2 b k_s C_{Ac} = \frac{b C_{Ac}}{\frac{1}{4\pi k_s r_c^2}} \quad [7.34]$$

Ambas etapas en serie: ecuación cinética global:

$$-r_B = -\frac{dN_B}{dt} = \frac{b C_{Ag}}{\frac{1}{4\pi D_A r_c} + \frac{1}{4\pi k_s r_c^2}} \quad [7.35]$$

cuya integración lleva a:

$$t = \frac{\rho_B R^2}{2b D_A C_{Ag}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 \right] + \frac{\rho_B R}{b C_{Ag} k_s} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right) \right] \quad [7.36]$$

en función de la conversión:

$$t = \frac{\rho_B R^2}{2b D_A C_{Ag}} \left[1 - (1 - x_B)^{\frac{2}{3}} \right] + \frac{\rho_B R}{b C_{Ag} k_s} \left[1 - (1 - x_B)^{\frac{1}{3}} \right] \quad [7.37]$$

Tiempos de conversión total para cada etapa:

$$\tau_{PG} = \frac{\rho_B R^2}{2b C_{Ag} D_A} \quad [7.38]$$

$$\tau_{RQ} = \frac{\rho_B R}{b C_{Ag} k_s}$$

ANÁLISIS DE LAS ECUACIONES CINÉTICAS: DETERMINACIÓN DE LAS ETAPAS CONTROLANTES

Determinación de las etapas controlantes: seguir la conversión de las partículas sólidas y observar cómo influyen:

- ✓ Temperatura
- ✓ Tiempo de reacción
- ✓ Tamaño de las partículas

Si hay cenizas: considerar despreciable la difusión a través de la película gaseosa.

Si no hay cenizas: dependencia de k_g con los parámetros del sistema:

Si la conversión varía con la velocidad del gas: existe control de la película gaseosa.

U Temperatura

Etapa química: dependencia exponencial con la temperatura (ecuación de Arrhenius).

Difusión a través de la película gaseosa: directamente proporcional a la temperatura.

Difusión a través de la capa de cenizas: función potencial del tipo $T^{2/3}$.

U Tiempo de reacción

Comparar resultados con las curvas mostradas en la **Figura 7.4**:

Poca diferencia entre difusión a través de la capa de cenizas y reacción química.

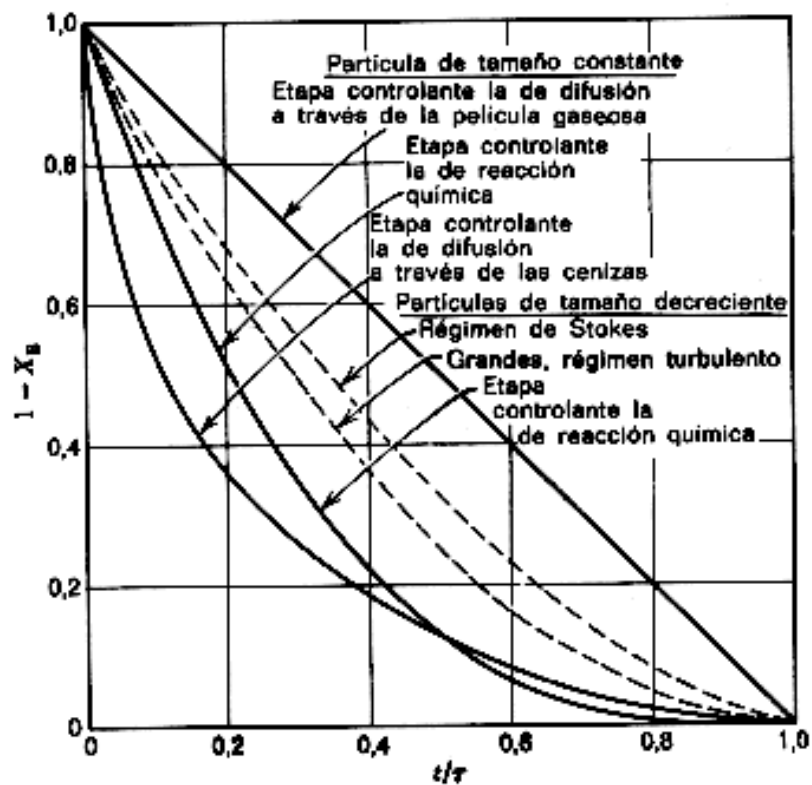


Figura 7.4: Variación de la conversión con el tiempo en reacciones fluido-sólido.

U Tamaño de las partículas

Tiempos siguen distintos tipos de función con el tamaño inicial de las partículas (Figura 7.5):

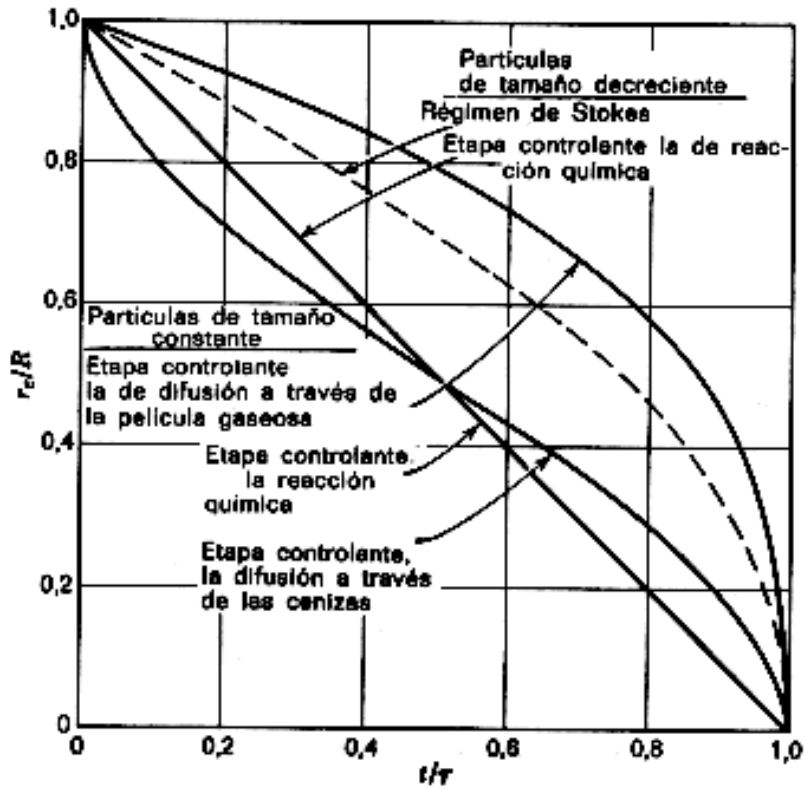


Figura 7.5: Variación del tamaño del núcleo sin reaccionar con el tiempo en reacciones fluido-sólido.

9 Difusión en la película gaseosa:

Relación teórica:

$$t = \varphi(R) \quad [7.39]$$

pero:

$$\varphi = \varphi'\left(\frac{1}{k_g}\right) \quad [7.40]$$

y:

$$\frac{1}{k_g} = \varphi''(R^{0,5-1}) \quad [7.41]$$

en definitiva:

$$t = \varphi(R^{1,5-2}) \quad [7.42]$$

9 Difusión a través de la capa de cenizas (relación teórica):

$$t = \phi(R^2) \quad [7.43]$$

9 Reacción química (relación teórica):

$$t = \psi(R) \quad [7.44]$$

Distinción entre etapas química y físicas, aunque no permiten identificar éstas individualmente.

TEMA 8:
CINÉTICA HETEROGÉNEA
CATALÍTICA

CARACTERÍSTICAS DE LAS REACCIONES HETEROGÉNEAS CATALÍTICAS FLUIDO-SÓLIDO

Velocidad afectada por la presencia de sustancias (“**catalizadores**”): modifican la velocidad de reacción sin tratarse de reactivos ni de productos.

Presencia de catalizadores heterogéneos (sólidos): variantes en el tratamiento de las reacciones sobre las que actúan. Papel importante en muchos procesos industriales.

Características:

h “**Actividad**”: variación de la velocidad de reacción (aumento o disminución).

h “**Selectividad**”: modificación de la velocidad de unas reacciones determinadas, no afectando a las demás.

Desarrollo del estudio: comportamiento cinético de reactivos en presencia de catalizador para obtener la ecuación cinética.

PLANTEAMIENTO DEL MODELO CINÉTICO

Fenómeno muy complejo: varias etapas en serie o en paralelo (a veces también intercambios energéticos que afectan a la velocidad de reacción).

Esquema del modelo para catalizador poroso (sin las etapas de transporte de energía):

- I Transporte de reactivos desde el seno de la fase fluida hasta la superficie externa del catalizador
- II Difusión de los reactivos por los poros del catalizador
- III Adsorción (fijación de moléculas de un fluido a la superficie de un sólido) de los reactivos sobre los puntos activos de la superficie catalítica
- IV Reacción química superficial en el catalizador
- V Desadsorción (adsorción inversa) de los productos desde los puntos activos de la superficie catalítica
- VI Difusión de los productos por los poros del catalizador
- VII Transporte de los productos desde la superficie externa del catalizador hasta el seno de la fase fluida

Agrupamiento de las etapas para facilitar el análisis:

- ' Etapas de transporte externo: \hat{I} y \hat{O}
- ' Etapas de reacción superficial: \hat{D} , \hat{N} y \hat{O}
- ' Etapas de difusión interna: \hat{I} y \hat{O}

Base del estudio: análisis de la reacción en la superficie del catalizador.

Contribuciones adicionales (factores de corrección):

- g Difusión interna (isoterma y no isoterma)
- g Transporte externo (isotermo y no isotermo)

VELOCIDAD DE REACCIÓN EN LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR

Etapas superficiales: adsorción, reacción química y desadsorción: modelo de Langmuir-Hinshelwood (1941).

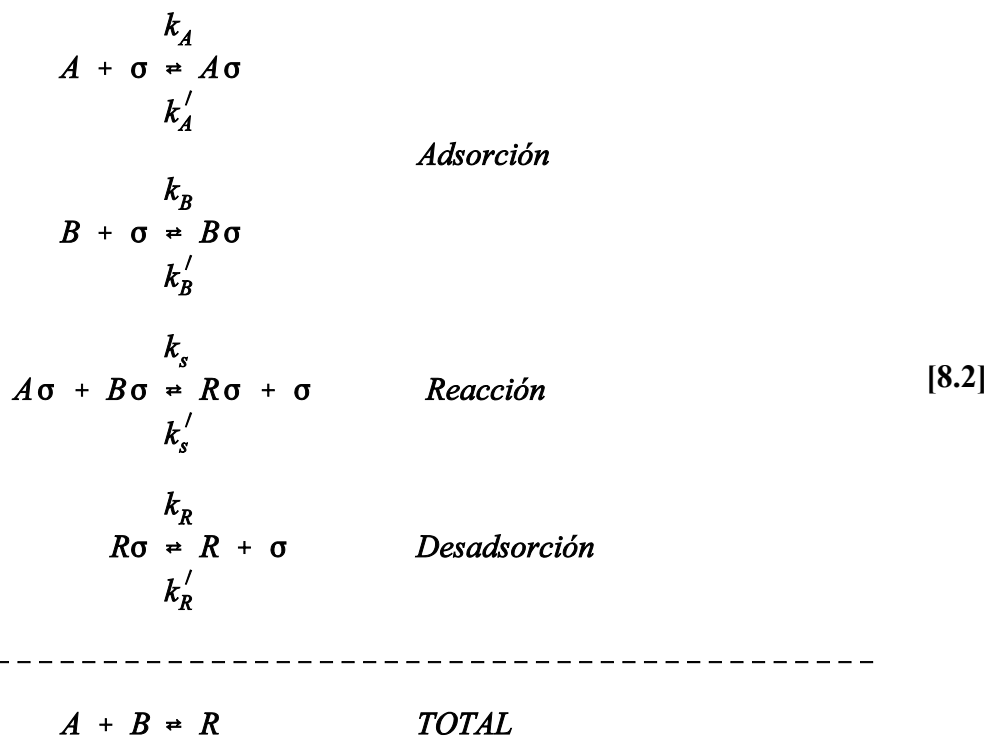
Reacción elemental:



Condiciones:

- ┆ Toda la superficie del catalizador posee la misma actividad para la adsorción.
- ┆ No hay interacción entre las moléculas adsorbidas.
- ┆ La adsorción se limita a una capa monomolecular.
- ┆ Toda la adsorción transcurre mediante el mismo mecanismo, en un tiempo finito.
- ┆ Existe un equilibrio dinámico entre las velocidades de adsorción y desadsorción.

Mecanismo:



Velocidad de adsorción de **A** proporcional a C_A y a la fracción **(1 - 2)** de superficie sólida que sin recubrir (vacía):

$$-r'_A = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = k_A C_A (1 - \theta) \quad [8.3]$$

Utilizando el concepto “concentración de sitios vacíos”, C_v^* :

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k_A C_A C_v^* \quad [8.4]$$

Velocidad inversa proporcional a la fracción **2** de superficie sólida cubierta:

$$r_A = \frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = k'_A \theta \quad [8.5]$$

Concentración de moléculas adsorbidas sobre la superficie, C_A^* :

$$r_A = \frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k'_A C_A^* \quad [8.6]$$

En el equilibrio:

$$K_A = \frac{k_A}{k'_A} = \left[\frac{C_A^*}{C_A C_v^*} \right]_{eq.} \quad [8.7]$$

Velocidad neta de adsorción de **A**:

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k_A C_A C_v^* - k'_A C_A^* = k_A \left(C_A C_v^* - \frac{1}{K_A} C_A^* \right) \quad [8.8]$$

Velocidad neta de adsorción de **B**:

$$-r_B = -\frac{1}{V} \frac{dN_B}{dt} = k_B C_B C_v^* - k'_B C_B^* = k_B \left(C_B C_v^* - \frac{1}{K_B} C_B^* \right) \quad [8.9]$$

Velocidad neta de desadsorción de R:

$$r_R = \frac{1}{V} \frac{dN_R}{dt} = -(k_R C_R C_v^* - k'_R C_R^*) = -k_R \left(C_R C_v^* - \frac{1}{K_R} C_R^* \right) \quad [8.10]$$

Etapas de reacción entre moléculas de reactivos adsorbidos en centros activos adyacentes.
 Reacción directa: velocidad proporcional a fracción de centros adyacentes a moléculas de A ocupadas por moléculas de B (proporcional a C_B^*/C_t):

$$-r_A^* = -\frac{1}{V} \frac{dN_A^*}{dt} = k_s C_A^* \frac{C_B^*}{C_t} \quad [8.11]$$

Reacción inversa: velocidad proporcional a C_R y a fracción de centros vacíos adyacentes (proporcional a C_v^*/C_t):

$$r_A^* = \frac{1}{V} \frac{dN_A^*}{dt} = k'_s C_R^* \frac{C_v^*}{C_t} \quad [8.12]$$

Definiendo la constante de equilibrio de la reacción:

$$K_s = \frac{k_s}{k'_s} = \frac{C_R^* \frac{C_v^*}{C_t}}{C_A^* \frac{C_B^*}{C_t}} = \left[\frac{C_R^* C_v^*}{C_A^* C_B^*} \right]_{eq.} \quad [8.13]$$

Velocidad de reacción superficial neta:

$$-r_A^* = -\frac{1}{V} \frac{dN_A^*}{dt} = k_s C_A^* \frac{C_B^*}{C_t} - k'_s C_R^* \frac{C_v^*}{C_t} = \frac{k_s}{C_t} \left(C_A^* C_B^* - \frac{1}{K_s} C_R^* C_v^* \right) \quad [8.14]$$

Ecuaciones cinéticas sólo útiles si contienen parámetros conocidos (C_t : propiedad característica del catalizador): eliminar concentraciones adsorbidas C_A^* , C_B^* , C_R^* , C_v^*

Opción de estado estacionario: ecuaciones complicadas.

Opción de etapas controlantes: ecuaciones simplificadas suficientemente precisas.

CONTROL DE LA REACCIÓN QUÍMICA

Velocidades de adsorción y reacción nulas:

$$\begin{aligned}C_A^* &= K_A C_A C_v^* \\C_B^* &= K_B C_B C_v^* \\C_R^* &= K_R C_R C_v^*\end{aligned}\quad [8.15]$$

Concentración total de centros activos:

$$C_t = C_v^* + C_A^* + C_B^* + C_R^* \quad [8.16]$$

Combinando estas cuatro últimas ecuaciones se obtendrá:

$$C_v^* = \frac{C_t}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_R C_R} \quad [8.17]$$

Sustituyendo los valores de C_A^* , C_B^* , C_R^* y C_v^* en la ecuación [8.14]:

$$-r_A = -r_A^* = k_s C_t \frac{K_A K_B C_A C_B - \frac{K_R}{K_s} C_R}{\left(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_R C_R\right)^2} \quad [8.18]$$

Constante de equilibrio de la reacción total:

$$K = \left[\frac{C_R}{C_A C_B} \right]_{eq.} = \frac{K_A K_B}{K_R} K_s \quad [8.19]$$

en definitiva:

$$-r_A = k_s C_t K_A K_B \frac{C_A C_B - \frac{1}{K} C_R}{\left(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_R C_R\right)^2} \quad [8.20]$$

Ecuación que puede tener formas más simples cuando se producen ciertas condiciones:

' La adsorción es débil para todos los componentes:

$$-r_A = k_s C_t K_A K_B \left(C_A C_B - \frac{1}{K} C_R \right) = k \left(C_A C_B - \frac{1}{K} C_R \right) \quad [8.21]$$

' Reacción irreversible y el producto se adsorbe fuertemente mientras los reactivos lo hacen débilmente:

$$-r_A = k_s C_t K_A K_B \frac{C_A C_B}{(K_R C_R)^2} \quad [8.22]$$

' Reacción irreversible, no existe reactivo **B** y el producto se adsorbe fuertemente (el reactivo **A** tiene adsorción débil):

$$-r_A = k_s C_t K_A \frac{C_A}{K_R C_R} \quad [8.23]$$

' Reacción irreversible, no existe reactivo **B** y el producto se adsorbe débilmente (el reactivo **A** tiene adsorción fuerte):

$$-r_A = k_s C_t K_A \frac{C_A}{K_A C_A} = k \quad [8.24]$$

CONTROL DE LA ADSORCIÓN O LA DESADSORCIÓN

Velocidad de reacción superficial nula:

$$C_A^* = \frac{C_R^* C_v^*}{K_s C_B^*} \quad [8.25]$$

Etapla controlante: adsorción de A, también nulas las velocidades de adsorción de B y de desadsorción de R:

$$C_B^* = K_B C_B C_v^* \quad [8.26]$$

$$C_R^* = K_R C_R C_v^*$$

Sustituyendo [8.25] y teniendo en cuenta la constante de equilibrio global:

$$C_A^* = \frac{K_A C_R C_v^*}{K C_B} \quad [8.27]$$

Como también:

$$C_v^* = \frac{C_t}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_R C_R} \quad [8.28]$$

queda finalmente:

$$-r_A = \frac{k_A C_t \left(C_A - \frac{1}{K} \frac{C_R}{C_B} \right)}{1 + K_B C_B + \frac{K_A}{K} \frac{C_R}{C_B} + K_R C_R} \quad [8.29]$$

Etapla controlante: desadsorción de R, también nulas las velocidades de adsorción de A y de B:

$$-r_A = \frac{k_R C_t K \left(C_A C_B - \frac{1}{K} C_R \right)}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_R K C_A C_B} \quad [8.30]$$

CONTRIBUCIÓN DE LA DIFUSIÓN INTERNA EN RÉGIMEN ISOTERMO

Catalizador poroso: casi toda la superficie activa de las partículas catalíticas es interna:
Gradientes de concentración de magnitud suficiente para causar variación significativa de velocidad de reacción.

Tratamiento de difusión interna complicado:

- ✓ Naturaleza no uniforme
- ✓ Problema de integrar ecuación que combine de forma simultánea los efectos de la difusión y de la reacción superficial

Simplificación mediante el desarrollo de Thiele (1939):

- ✓ Modelo geométrico simple para la partícula catalítica
- ✓ Considerando sólo reacciones de primer orden.

DIFUSIVIDAD EN LOS POROS

Transporte de materia en el interior de un poro: diferentes mecanismos

Estimación de la **difusividad**:

- ⊥ Ecuaciones teóricas complejas no siempre útiles
- ⊥ Determinación por métodos experimentales:

“Difusividad efectiva”, D_e , a partir de un modelo de ecuación de Fick:

$$J_A = -D_e \frac{dC_A}{dz} \quad [8.31]$$

Se utilizará la difusividad efectiva en la mayoría de los casos para sustituir en la ecuación cinética.

FACTOR DE EFECTIVIDAD ISOTERMO

Difusión en el interior de los poros y reacción química simultáneas:

Ambos procesos interactúan; muy compleja la determinación de la velocidad global.

Velocidad de reacción superficial como base para obtener velocidad global (incluyendo la difusión en los poros): definición de “factor de efectividad”, η , a temperatura constante:

$$\eta = \frac{\text{velocidad con efecto de la difusión}}{\text{velocidad sin efecto de la difusión}} = \frac{-r_{Ap}}{-r_{As}} \quad [8.32]$$

Velocidad global en función de la velocidad superficial:

$$-r_{Ap} = -\eta r_{As} \quad [8.33]$$

Si se consigue evaluar η se tendrá la velocidad global:

Siempre menor que la de reacción superficial; resistencia adicional en el proceso.

Siempre $0 < \eta < 1$ ($\eta = 1$ para resistencia nula de la difusión en los poros).

Simplificación del desarrollo:

⌈ Reacción superficial con ecuación cinética de primer orden irreversible:

$$-r_{As} = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k_s C_A \quad [8.34]$$

⌈ La difusión se produce a través de una lámina plana de espesor R (Figura 8.1).

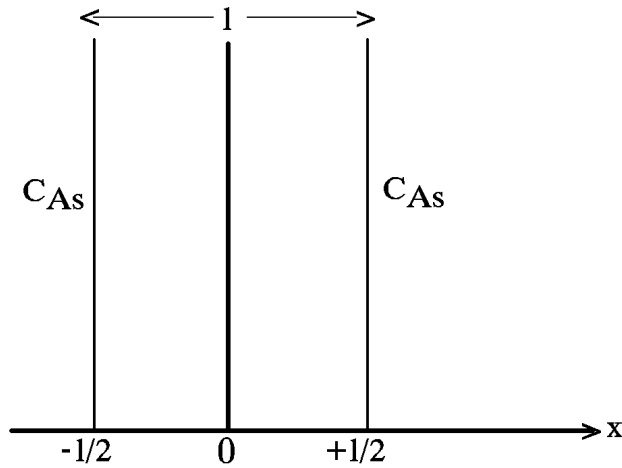


Figura 8.1 Difusión de A a través de una lámina plana.

Balance de materia en estado estacionario en un elemento infinitesimal de lámina) x :

$$\left(-D_e \frac{dC_A}{dt} \right)_x - k_s C_A = \left(-D_e \frac{dC_A}{dx} \right)_{x+\Delta x} \quad [8.35]$$

suponiendo constante la difusividad efectiva:

$$D_e \frac{d^2 C_A}{dx^2} - k_s C_A = 0 \quad [8.36]$$

Condiciones límites:

U En los extremos de la lámina:

$$\begin{aligned} x &= \pm l/2 \\ C_A &= C_{As} \end{aligned} \quad [8.37]$$

U En el centro de la lámina:

$$\begin{aligned} x &= 0 \\ \frac{dC_A}{dx} &= 0 \end{aligned} \quad [8.38]$$

Ecuación integrada:

$$C_A = C_{As} \frac{\cosh \left(Th \cdot \frac{x}{l/2} \right)}{\cosh (Th)} \quad [8.39]$$

siendo **Th** el denominado “módulo de Thiele”.

$$Th = \frac{l}{2} \sqrt{\frac{k_s}{D_e}} \quad [8.40]$$

Obtenido el perfil de concentraciones, se evalúa la velocidad de reacción calculando la velocidad de difusión del reactivo hacia el interior de la lámina, a **R2**:

$$-r_{Ap} = D_e \frac{\left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{x=l/2}}{\frac{l}{2}} = \frac{D_e C_{As} Th}{\left(\frac{l}{2} \right)^2} \operatorname{tgh} (Th) \quad [8.41]$$

obteniéndose para el factor de efectividad:

$$\eta = \frac{\frac{D_e C_{As} Th}{\left(\frac{l}{2} \right)^2} \operatorname{tgh} (Th)}{k_s C_{As}} = \frac{Th \operatorname{tgh} (Th)}{Th^2} = \frac{1}{Th} \operatorname{tgh} (Th) \quad [8.42]$$

Para geometría cilíndrica:

$$\eta = \frac{1}{Th} \frac{I_1(2Th)}{I_0(2Th)} \quad [8.43]$$
$$Th = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{k_s}{D_e}}$$

Para geometría esférica:

$$\eta = \frac{1}{Th} \left(\frac{1}{\operatorname{tgh}(3Th)} - \frac{1}{3Th} \right) \quad [8.44]$$
$$Th = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_s}{D_e}}$$

Comparando las tres geometrías, puede definirse una longitud característica, L:

$$L = \frac{V_p}{S_p} \quad [8.45]$$

que permite definir un módulo de Thiele generalizado para cualquier geometría:

$$Th = L \sqrt{\frac{k_s}{D_e}} \quad [8.46]$$

Módulo de Thiele:

- ┆ Relación entre velocidad de reacción química y proceso difusivo en los poros.
- ┆ Valores pequeños: no influye el proceso difusivo (mayor factor de efectividad); valores altos: mayor influencia de difusión en los poros (menor factor de efectividad)
- ┆ La definición sólo es válida para una ecuación cinética concreta (primer orden).

Representación del factor de efectividad frente al módulo de Thiele (**Figura 8.2**):

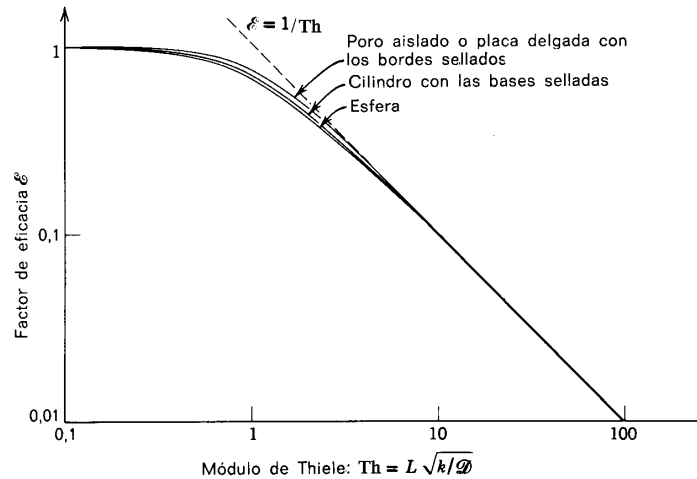


Figura 8.2 Factor de efectividad isoterma frente al módulo de Thiele.

Puede deducirse que:

┆ Los valores de η para las tres geometrías presentan una notable coincidencia, por lo que puede tomarse de forma aproximada, para cualquier geometría:

$$\eta = \frac{\text{tgh}(Th)}{Th} \quad [8.47]$$

┆ Para valores bajos (muy baja resistencia en los poros) del módulo ($Th < 0,4$):

$$\text{tgh}(Th) \approx Th \quad [8.48]$$

$$\eta = 1 \quad [8.49]$$

┆ Para valores altos (fuerte resistencia en los poros) del módulo ($Th > 4$):

$$\text{tgh}(Th) \approx 1 \quad [8.50]$$

$$\eta = \frac{1}{Th} \quad [8.51]$$

El desarrollo realizado supone el conocimiento previo del coeficiente cinético, k_s , y permite calcular la velocidad global de reacción, $-r_{Ap}$.

Cuando se parte de valores medidos de velocidades globales de reacción, $(-r_{Ap})_{obs.}$, y se pretende determinar el coeficiente cinético k_s , se procede de otra forma:

Considerando cinética de primer orden irreversible:

$$(-r_{Ap})_{obs.} = k_s C_A \eta \quad [8.52]$$

De la definición del módulo de Thiele (ecuación [8.46]):

$$k_s = \frac{Th^2}{L^2} D_e \quad [8.53]$$

deduciéndose de ambas ecuaciones:

$$\frac{(-r_{Ap})_{obs.} L^2}{D_e C_A} = \eta Th^2 = Wz \quad [8.54]$$

Todo el primer miembro está formado por magnitudes observables:

┆ Se denomina “**módulo de Weisz**”, Wz

┆ Útil para interpretar experimentos

┆ Permite construir gráficas $O - Wz$ utilizables para determinar la importancia de la difusión interna

Condiciones extremas del proceso:

┆ Muy baja resistencia en los poros, ($Wz < 0,15$), $O=1$:

$$k_s = \frac{(-r_{Ap})_{obs.}}{C_A} \quad [8.55]$$

┆ Fuerte resistencia en los poros ($Wz > 7$), $O = 1/Wz$:

$$k_s = \frac{(-r_{Ap})_{obs.}^2 L^2}{D_e C_A^2} \quad [8.56]$$

CONTRIBUCIÓN DE LA DIFUSIÓN INTERNA EN RÉGIMEN NO ISOTERMO

Cuando el calor de reacción es considerable, los gradientes de temperatura en el interior de los poros pueden tener un mayor efecto sobre la velocidad que los gradientes de concentración.

Tratamiento de este fenómeno análogo al de los sistemas isotérmicos: será necesario combinar el balance de materia con un balance de energía.

CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EN LAS PARTÍCULAS

El transporte molecular de energía a través de un sólido (ley de Fourier):

$$q = -k \frac{dT}{dz} \quad [8.57]$$

‡ No es posible predecir k a partir de las propiedades de las fases fluida y sólida.

‡ Determinación por métodos experimentales:

“Conductividad térmica efectiva”, k_e , a partir de un modelo de ecuación de Fourier:

$$q = -k_e \frac{dT}{dz} \quad [8.58]$$

Se utilizará la conductividad térmica efectiva en la mayoría de los casos para sustituir en la ecuación cinética en sistemas no isotermos.

FACTOR DE EFECTIVIDAD NO ISOTERMO

Representación del efecto combinado del transporte de materia y energía sobre la velocidad de reacción superficial:

' Factor de efectividad isoterma (ecuación [8.32]):

$$\eta = \frac{\text{velocidad con efecto de la difusión}}{\text{velocidad sin efecto de la difusión}} = \frac{-r_{Ap}}{-r_{As}} \quad [8.59]$$

' Balance de energía adicional (modelo igual al isoterma):

✓ Ecuación cinética de primer orden irreversible

✓ Calor de reacción (-) H

✓ Transporte de energía a través de una lámina plana de longitud R_2 , cuyos extremos están a temperatura T_s

✓ Conductividad térmica k_e , constante

$$-k_e \frac{d^2T}{dx^2} - (-\Delta H) k_s C_A = 0 \quad [8.60]$$

Condiciones límites:

$$x = \pm l/2 \quad [8.61]$$
$$T = T_s$$

$$x = 0 \quad [8.62]$$
$$\frac{dT}{dx} = 0$$

Balance de materia (ecuación [8.36]):

$$D_e \frac{d^2C_A}{dx^2} - k_s C_A = 0 \quad [8.63]$$

Combinando ambos balances (se elimina el término de velocidad: ecuación válida para cualquier cinética):

$$D_e \frac{d^2 C_A}{dx^2} = - \frac{k_e}{(-\Delta H)} \frac{d^2 T}{dx^2} \quad [8.64]$$

Integrando:

- 1º) Condiciones límites de materia
- 2º) Condiciones límites de energía

$$T - T_s = \frac{(-\Delta H) D_e}{k_e} (C_{As} - C_A) \quad [8.65]$$

Máxima diferencia de temperatura en la partícula ($C_A = 0$):

$$(\Delta T)_{máx.} = \frac{(-\Delta H) D_e C_{As}}{k_e} \quad [8.66]$$

(nulo para las operaciones isotérmicas)

Cálculo del factor de efectividad: sustituir perfil en balance de materia o energía:

Obtención de una ecuación diferencial no lineal, debido a la dependencia k_s -T:

$$k_s = k_{so} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad [8.67]$$

Sólo posible solución numérica (Weisz y Hicks, 1962) en función de tres parámetros adimensionales:

‡ Módulo de Thiele, a $T = T_s$:

$$(Th)_s = L \sqrt{\frac{(k_s)_s}{D_e}} \quad [8.68]$$

‡ Módulo de Arrhenius:

$$\gamma = \frac{E}{RT_s} \quad [8.69]$$

‡ Parámetro de calor de reacción (coincide con β) $T_{m\acute{a}x.}/T_s$:

$$\beta = \frac{(-\Delta H) D_e C_{As}}{k_e T_s} \quad [8.70]$$

Para reacciones exotérmicas, $\beta > 0$; para reacciones endotérmicas, $\beta < 0$.

Representación del factor de efectividad no isoterma en función del módulo de Thiele no isotérmico (**Figura 8.3**), para diferentes valores de β , a $\gamma = 20$.

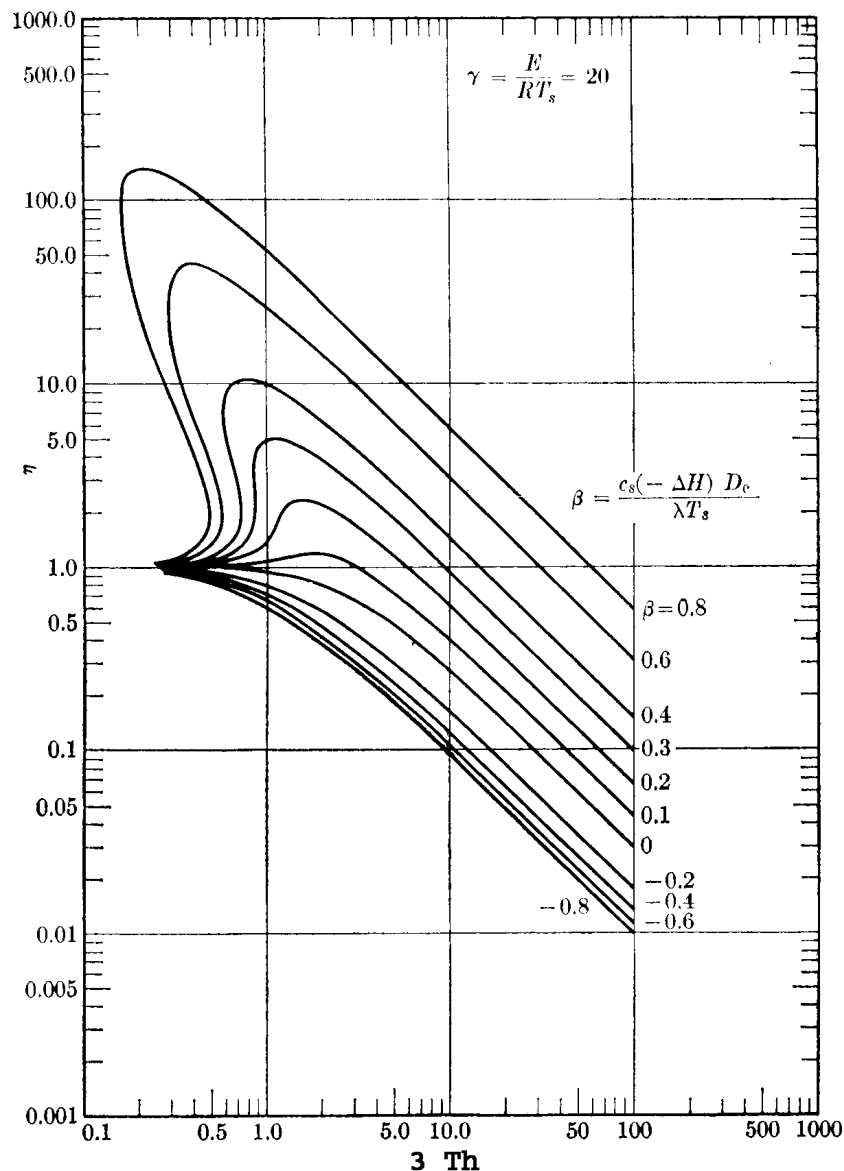


Figura 8.3 Factor de efectividad no isotermo en función del módulo de Thiele.

De esta gráfica puede deducirse lo siguiente:

┆ Para reacciones exotérmicas ($\beta > 0$), la velocidad de reacción global es mayor que para reacciones isotermas a T_s . Para reacciones endotérmicas ($\beta < 0$), la velocidad de reacción es menor que para reacciones isotermas a T_s .

┆ Para reacciones exotérmicas pueden obtenerse hasta tres posibles valores de la efectividad (múltiples soluciones matemáticas): comportamiento de histéresis que sólo permite alcanzar los valores de efectividad más alto o más bajo, representando el valor central un estado inestable, físicamente inalcanzable.

Una vez obtenido el factor de efectividad no isotermo, η_s , se determinará la velocidad de reacción:

$$-r_{Ap} = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k_s C_{As} \eta_s \quad [8.71]$$

Determinación del coeficiente cinético a partir de valores medidos de velocidades globales de reacción a una temperatura T_s :

Utilizar módulo de Weisz para calcular O_s (gráficos O_s - Wz no isoterms):

Figura 8.4.

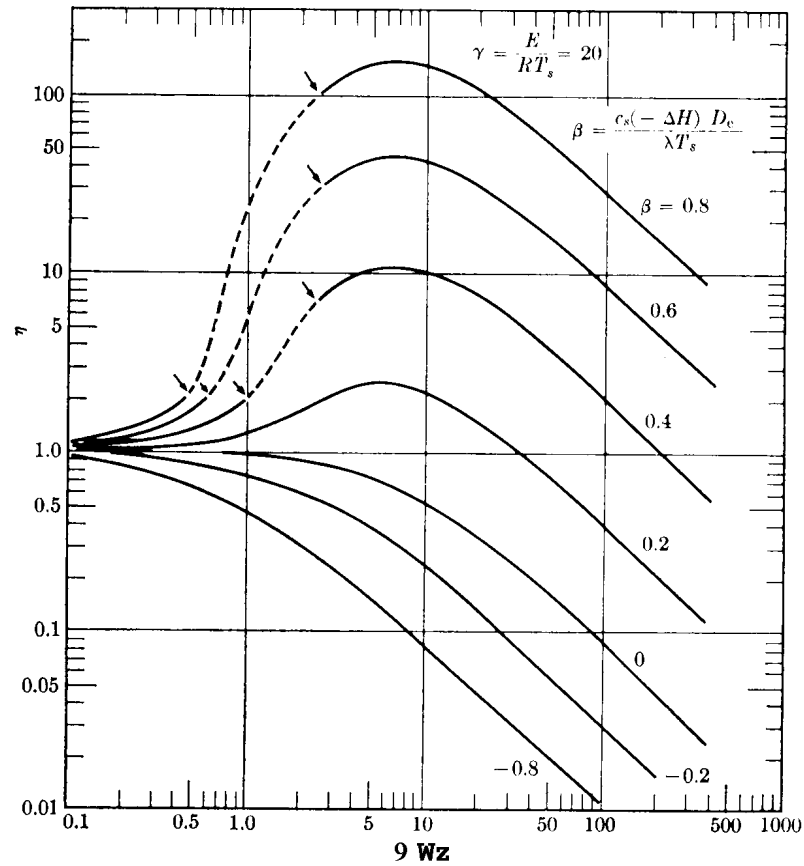


Figura 8.4 Factor de efectividad no isoterma en función del módulo de Weisz.

CONTRIBUCIÓN DEL TRANSPORTE EXTERNO EN RÉGIMEN ISOTERMO

La transferencia de un reactivo desde el seno del fluido a la superficie del catalizador depende de:

✓ Fuerza impulsora (diferencia de concentraciones)

✓ Velocidad y propiedades físicas del fluido (coeficiente de transferencia de materia)

✓ Velocidad de reacción sobre el catalizador (coeficiente cinético)

La concentración del reactivo en la superficie siempre será menor que la del seno del fluido, por lo que la velocidad global del proceso será inferior a la que se tendría si no existiese una contribución del transporte externo.

Velocidad de reacción de **A** (cinética irreversible de primer orden):

$$-r_{As} = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k_s C_{As} \quad [8.72]$$

Velocidad de transporte de **A** desde el seno del fluido hasta la superficie del catalizador:

$$-r'_{As} = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = k_g (C_{Ag} - C_{As}) \quad [8.73]$$

Para usar unidades de volumen se define el parámetro de superficie específica:

$$a = \frac{S_p}{V_p} = \frac{1}{L} \quad [8.74]$$

Por tanto:

$$-r_{As} = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k_g a (C_{Ag} - C_{As}) \quad [8.75]$$

En estado estacionario las dos velocidades han de ser iguales:

$$-r_{As} = \frac{(C_{Ag} - C_{As})}{\frac{1}{k_g a}} = \frac{C_{As}}{\frac{1}{k_s}} \quad [8.76]$$

sumando numeradores y denominadores:

$$-r_{As} = \frac{C_{Ag}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{1}{k_s}} = k_o C_{Ag} \quad [8.77]$$

Definición de un coeficiente global k_o para ambos procesos:

$$\frac{1}{k_o} = \frac{1}{k_g a} + \frac{1}{k_s} \quad [8.78]$$

Los coeficientes de transferencia de materia dependen del tipo de reactor:

Correlación empírica con las condiciones de flujo (“factores j_D ”):

$$j_D = f(k_g, \text{módulos adimensionales}) \quad [8.79]$$

Algunos autores (Levenspiel) definen un “factor de efectividad” para transporte externo:

$$-r_{As} = k_o C_{Ag} = k_s \epsilon C_{Ag} \quad [8.80]$$

con lo cual:

$$\epsilon = \frac{k_o}{k_s} = \frac{k_g a}{k_s + k_g a} = \frac{\frac{k_g}{L}}{k_s + \frac{k_g}{L}} = \frac{1}{\frac{k_s L}{k_g} + 1} \quad [8.81]$$

en función del módulo de Thiele:

$$\epsilon = \frac{\frac{k_g L}{D_e} \cdot \frac{1}{Th^2}}{1 + \frac{k_g L}{D_e} \cdot \frac{1}{Th^2}} = \frac{\frac{k_g L}{D_e}}{Th^2 + \frac{k_g L}{D_e}} \quad [8.82]$$

Tal como está definido este factor de efectividad:

┆ Si controla la reacción química, se tendrá que $1/k_s \gg 1/k_g a$:

$$\epsilon = 1 \quad [8.83]$$

$$-r_{As} = k_s C_{Ag}$$

┆ Si controla el transporte externo, se tendrá que $1/k_g a \gg 1/k_s$:

$$\epsilon = \frac{k_g/L}{k_s} \quad [8.84]$$

$$-r_{As} = \frac{k_g}{L} C_{Ag}$$

en función del módulo de Thiele:

$$\epsilon = \frac{k_g/L}{k_s} = \frac{k_g L}{D_e} \cdot \frac{1}{Th^2} \quad [8.85]$$

El desarrollo realizado supone el conocimiento previo de los coeficientes cinético, k_s y de transferencia de materia, k_g , y permite calcular la velocidad global de reacción.

Cuando se parte de valores medidos de velocidades globales de reacción, $(-r_{As})_{obs.}$, y se pretende determinar el coeficiente cinético k_s , se procede de otra forma:

Considerando cinética de primer orden irreversible:

$$(-r_{As})_{obs.} = k_o C_{Ag} \quad [8.86]$$

Los datos de velocidad permitirán obtener k_o ; conociendo el coeficiente de transferencia de materia, k_g , se podrá determinar k_s mediante la ecuación [8.78].

$$\frac{1}{k_o} = \frac{1}{k_g a} + \frac{1}{k_s} \quad [8.87]$$

CONTRIBUCIÓN DEL TRANSPORTE EXTERNO EN RÉGIMEN NO ISOTERMO

Podrá existir una diferencia de temperaturas entre el seno del fluido y la superficie del catalizador. Su magnitud dependerá de:

- √ Coeficiente de transmisión de calor entre el fluido y la partícula
- √ Coeficiente cinético
- √ Calor de reacción.

Definición del coeficiente de transmisión de calor, h :

$$q = h (T_s - T_g) \quad [8.88]$$

Los coeficientes de transmisión de calor también dependen del tipo de reactor:

Correlación empírica con las condiciones de flujo ("factores j_H "):

$$j_H = f(h, \text{módulos adimensionales}) \quad [8.89]$$

variando la función para cada tipo de reactor.

Utilizando unidades de volumen:

$$Q = ha (T_s - T_g) = \frac{h}{L} (T_s - T_g) \quad [8.90]$$

Energía que intercambia la partícula debido a la reacción química que se produce sobre su superficie:

$$Q = (-\Delta H) (-r_{As}) \quad [8.91]$$

En estado estacionario ambas cantidades de energía coinciden (y existe la dependencia del coeficiente cinético con la temperatura según la ecuación de Arrhenius):

$$ha (T_s - T_g) = (-\Delta H) (-r_{As}) = (-\Delta H) k_{so} e^{-\frac{E}{R T_s}} C_{As} \quad [8.92]$$

El balance de energía junto con el balance de materia:

$$(-r_{As}) = k_g a (C_{Ag} - C_{As}) = k_{so} e^{-\frac{E}{R T_s}} C_{As} \quad [8.93]$$

permite la resolución numérica para obtener los valores de C_{As} y T_s , conocido el coeficiente cinético (obtención de la ecuación de velocidad).

Si se conoce la velocidad y se desea calcular el coeficiente cinético y T_s , se utilizan las ecuaciones:

$$(-r_A)_{obs.} = \frac{ha}{(-\Delta H)} (T_s - T_g) \quad [8.94]$$

$$(-r_A)_{obs.} = k_g a (C_{Ag} - C_{As}) \quad [8.95]$$

$$(-r_A)_{obs.} = k_s C_{As} \quad [8.96]$$

Por otro lado, combinando los balances de materia y energía:

$$T_s - T_g = \frac{(-\Delta H) k_g}{h} (C_{Ag} - C_{As}) \quad [8.97]$$

La resolución de estas ecuaciones presenta las siguientes características:

┃ Para reacciones endotérmicas se obtiene una sola solución, encontrándose un valor de T_s algo inferior al de T_g .

┃ Para reacciones exotérmicas pueden obtenerse desde ninguna hasta dos soluciones. En el primer caso, el transporte externo de materia es totalmente controlante; en el segundo, sólo la solución de más bajo valor para T_s es físicamente realizable.

IDENTIFICACIÓN DE LOS REGÍMENES CINÉTICOS

Para una reacción particular (supuesta de primer orden) se conocerán:

- ✓ Parámetros térmicos (**E** y **-H**)
- ✓ Parámetros de catalizador (**D_e**, **k_c** y **L**)
- ✓ Medio en que se encuentra el catalizador (**C_{Ag}**, **T_g**, **h** y **k_g**)

Pueden darse dos situaciones diferentes:

Se mide la velocidad de reacción (**-r_A**, conocida) y se desea obtener el coeficiente cinético, así como los valores de concentraciones y temperaturas.

Se conoce el coeficiente cinético (**k**, conocido) y se desea obtener la velocidad de reacción, así como los factores controlantes u los valores de concentraciones y temperaturas.

Estas dos cuestiones se abordan de manera bastante diferente: esquemas de procedimiento en cada caso.

OBTENCIÓN DEL COEFICIENTE CINÉTICO, CONOCIDA LA VELOCIDAD

Etapa 1: Cálculo de la temperatura en la superficie del catalizador:

A partir de la ecuación [8.94] se tendrá:

$$T_s = T_g + \frac{(-\Delta H) (-r_{As}) L}{h} \quad [8.98]$$

Etapa 2: Cálculo de la concentración en a superficie del catalizador suponiendo que no hay resistencia del transporte externo (corrección con la temperatura):

Suponiendo aplicable la ecuación de estado de los gases ideales, si la presión es constante:

$$C_{As} = C_{Ag} \left(\frac{T_g}{T_s} \right) \quad [8.99]$$

Etapa 3: Cálculo de la resistencia al transporte externo:

Si no hay resistencia al transporte externo, la velocidad podrá expresarse como:

$$-r_{As} = \frac{k_g}{L} C_{Ag} \quad [8.100]$$

por lo que la fracción de resistencia debida al transporte externo será:

$$TE = \frac{-r_{As}}{\frac{k_g C_{Ag}}{L}} = \frac{(-r_{As}) L}{k_g C_{Ag}} \quad [8.101]$$

La resistencia que opone la película externa a la reacción química será:

$$RQ = 1 - TE \quad [8.102]$$

y el valor corregido de la concentración en la superficie del catalizador podrá ponerse como:

$$C'_{As} = C_{As} (1 - TE) \quad [8.103]$$

Etapa 4: Cálculo de la influencia de la difusión interna:
Se obtiene el módulo de Weisz:

$$W_z = \frac{(-r_{As}) L^2}{D_e C'_{As}} \quad [8.104]$$

y el gradiente máximo de temperatura en el interior de la partícula (ecuación [8.66]):

$$(\Delta T)_{m\acute{a}x.} = \frac{(-\Delta H) D_e C'_{As}}{k_e} \quad [8.105]$$

Obtenido este valor, puede calcularse asimismo la temperatura en el centro de la partícula:

$$T_c = T_s + (\Delta T)_{m\acute{a}x.} \quad [8.106]$$

Si el módulo de Weisz es inferior a **0,15**, el factor de efectividad será la unidad y se pasa a la siguiente etapa. En caso contrario, será necesario obtener **O** a partir de los gráficos **O - Wz** no isotermos en función de los parámetros:

$$\beta = \frac{(\Delta T)_{m\acute{a}x.}}{T_s} = \frac{(-\Delta H) D_e C'_{As}}{k_e T_s} \quad [8.107]$$

$$\gamma = \frac{E}{RT_s} \quad [8.108]$$

Etapa 5: Cálculo del coeficiente cinético:

Obtenido el factor de efectividad, **O**, a la temperatura de la superficie del catalizador, **T_s**, **O_s**, se podrá calcular el coeficiente cinético a partir de la ecuación [8.52] como:

$$(k_s)_{T_s} = \frac{(-r_{As})}{C'_{As} \eta_s} \quad [8.109]$$

Etapa 6: Corrección del coeficiente cinético con la temperatura:
Suponiendo válida la ecuación de Arrhenius:

$$(k_s)_{T_g} = (k_s)_{T_s} e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_s} \right)} \quad [8.110]$$

Etapa 7: Corrección del factor de efectividad con la temperatura:
La ecuación cinética a la temperatura T_g será, a partir de la ecuación [8.52]:

$$-r_{As} = (k_s)_{T_g} \eta_g C_{Ag} \quad [8.111]$$

de donde:

$$\eta_g = \frac{(-r_{As})}{(k_s)_{T_g} C_{Ag}} \quad [8.112]$$

OBTENCIÓN DE LA VELOCIDAD, CONOCIDO EL COEFICIENTE CINÉTICO

Parte 1: *Obtención de la temperatura en la superficie del catalizador suponiendo despreciable la resistencia del transporte externo:*

Etapa 1: Cálculo del factor de efectividad suponiendo T_s :

Como punto de partida se supone $T_s = T_g$ y se calcula el módulo de Thiele:

$$Th = L \sqrt{\frac{k_s}{D_e}} \quad [8.113]$$

Si el módulo de Thiele es inferior a **0,4**, el factor de efectividad será la unidad y no existirá gradiente de concentración en el interior de la partícula. En caso contrario, será necesario obtener Θ a partir de los gráficos $\Theta - Th$ no isoterms en función de los parámetros:

$$\beta = \frac{(-\Delta H) D_e C_{As}}{k_e T_s} = \frac{(\Delta T)_{m\acute{a}x.}}{T_s} \quad [8.114]$$

$$\gamma = \frac{E}{RT_s} \quad [8.115]$$

siendo $C_{As} = C_{Ag}$, ya que se supone despreciable la resistencia del transporte externo, y pudiéndose calcular también la temperatura en el centro de la partícula mediante la ecuación [8.106]:

$$T_c = T_s + (\Delta T)_{m\acute{a}x.} \quad [8.116]$$

Etapa 2: Ratificación de la temperatura supuesta:

A partir de la ecuación [8.94] puede obtenerse la temperatura de la superficie del catalizador, ya que:

$$\eta_s k_s C_{As} = \frac{h}{(-\Delta H) L} (T_s - T_g) \quad [8.117]$$

de donde:

$$T_s = T_g + \frac{\eta_s k_s C_{As} (-\Delta H) L}{h} \quad [8.118]$$

Si el valor encontrado para T_s coincide con el supuesto, se pasa a la **etapa 4**; en caso contrario será necesario suponer otra temperatura, procedimiento que se desarrolla en la **etapa 3**.

Etapa 3: Corrección de la temperatura, T_s :

Se supone ahora una nueva temperatura $T_s \dots T_g$ y se corrigen k_s y C_{As} como se ha indicado en las ecuaciones [8.110] y [8.99]:

$$(k_s)_{T_s} = (k_s)_{T_g} e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_g} \right)} \quad [8.119]$$

$$C_{As} = C_{Ag} \left(\frac{T_g}{T_s} \right) \quad [8.120]$$

volviéndose a reiterar los procedimientos descritos en las **etapas 1 y 2** hasta lograr obtener un valor de T_s que satisfaga todas las ecuaciones.

Etapa 4: Obtención de la velocidad de reacción:

Cuando se ha encontrado la T_s correcta, podrá calcularse la velocidad de reacción mediante la ecuación [8.52]:

$$-r_{As} = (k_s)_{T_s} \eta_s C_{As} \quad [8.121]$$

Parte 2: *Consideración del transporte externo en ausencia de gradiente de temperatura externo:*

Etapa 5: Cálculo de la fracción de resistencia al transporte externo:
Considerando las ecuaciones [8.52] y [8.75]:

$$-r_{As} = k_s \eta_s C_{As} \quad [8.122]$$

$$-r_{As} = \frac{k_g}{L} (C_{Ag} - C_{As}) \quad [8.123]$$

Igualando ambas ecuaciones, sumando numeradores y denominadores y definiendo un factor de efectividad global, N , se tendrá, para una temperatura T_s :

$$-r_{As} = k_s \phi_s C_{Ag} = \frac{k_s C_{Ag}}{\frac{1}{\eta_s} + \frac{k_s}{k_g/L}} = \frac{k_s C_{Ag}}{\frac{1}{\eta_s} + \frac{1}{\epsilon_s}} \quad [8.124]$$

de donde:

$$\frac{1}{\phi_s} = \frac{1}{\eta_s} + \frac{1}{\epsilon_s} \quad [8.125]$$

La fracción de resistencia debida al transporte externo podrá entonces calcularse de la forma:

$$TE = \frac{\frac{1}{\epsilon_s}}{\frac{1}{\eta_s} + \frac{1}{\epsilon_s}} = \frac{1}{\frac{\epsilon_s}{\eta_s} + 1} = \frac{1}{\frac{k_g}{k_s L \eta_s} + 1} \quad [8.126]$$

Etapa 6: Cálculo de la concentración en la superficie del catalizador:

Si el transporte externo no es importante, los resultados obtenidos hasta la **etapa 4** son válidos. En caso contrario, será necesario recalcular C_{As} , que a partir de las ecuaciones [8.122] y [8.123] resulta:

$$C_{As} = \frac{C_{Ag}}{\frac{k_s L \eta_s}{k_g} + 1} \quad [8.127]$$

teniendo que repetirse el cálculo de la **etapa 1** para obtener un nuevo valor de O_s

Etapa 7: Obtención de la velocidad de reacción:

Cuando se ha encontrado la C_{As} correcta, podrá calcularse la velocidad de reacción mediante la ecuación [8.52]:

$$-r_{As} = (k_s)_{T_s} \eta_s C_{As} \quad [8.128]$$

Parte 3: *Consideración del transporte externo en presencia de gradiente de temperatura externo:*

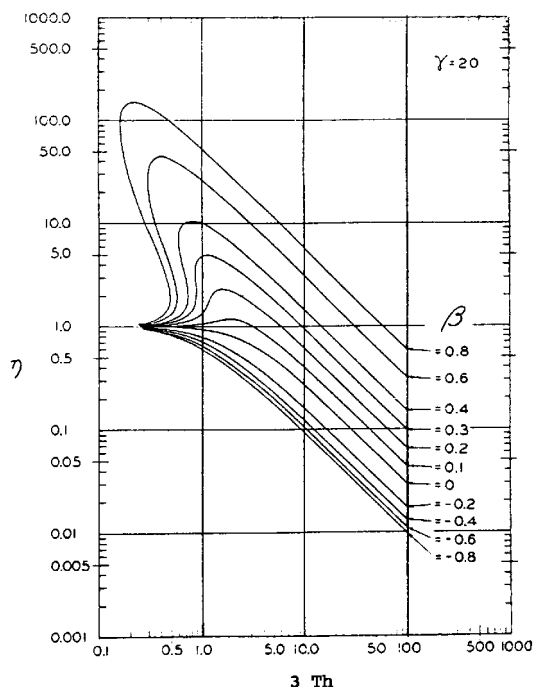
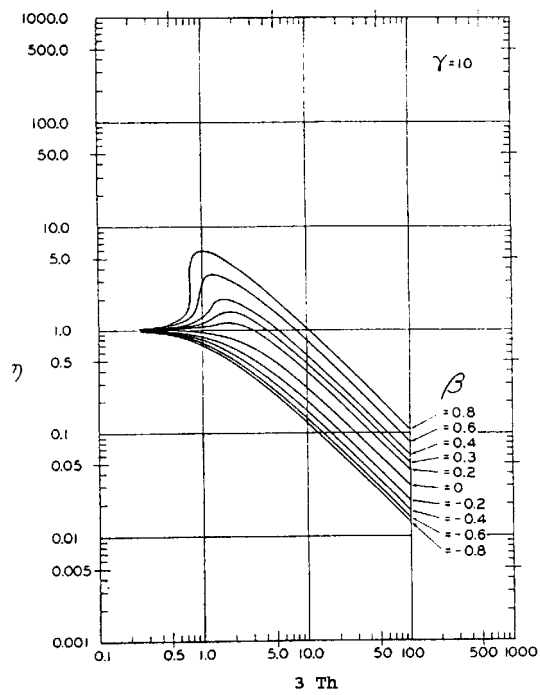
Etapa 8: Cálculo de la velocidad de reacción:

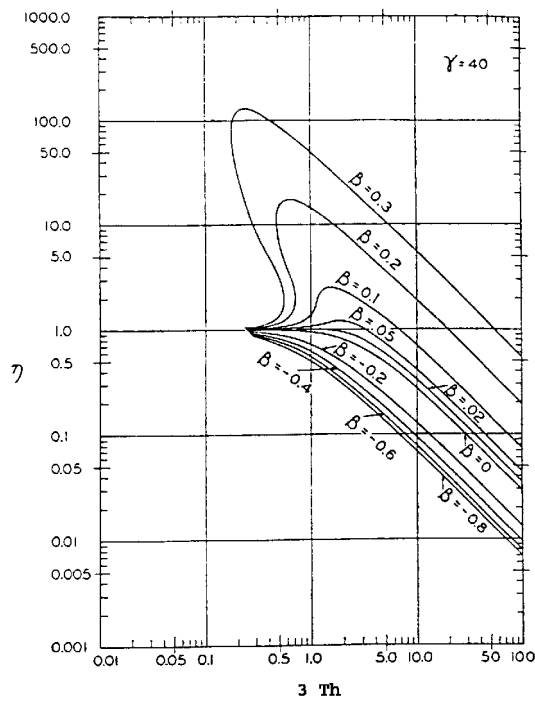
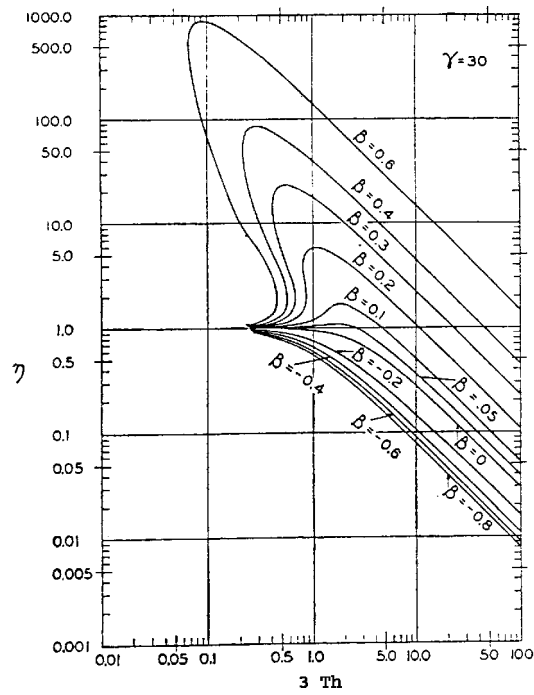
Si la fracción de resistencia debida al transporte externo, calculada mediante la expresión [8.126], no es despreciable, y además se ha obtenido que $T_s \dots T_g$, habrán de satisfacerse simultáneamente las dos ecuaciones, [8.124] y [8.94]:

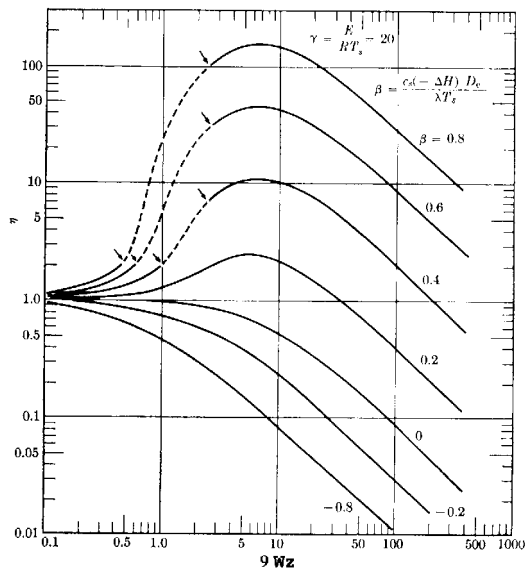
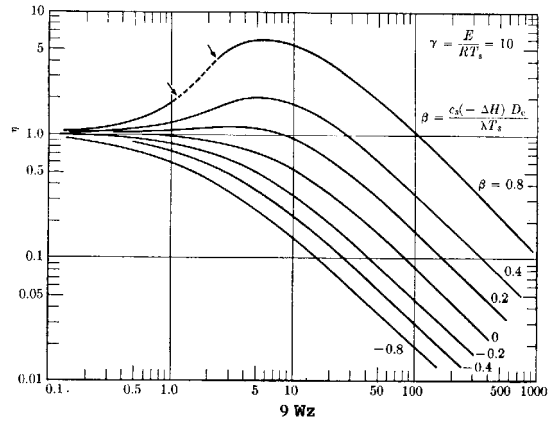
$$-r_{As} = k_s \phi_s C_{Ag} = \frac{k_s C_{Ag}}{\frac{1}{\eta_s} + \frac{1}{\epsilon_s}} \quad [8.129]$$

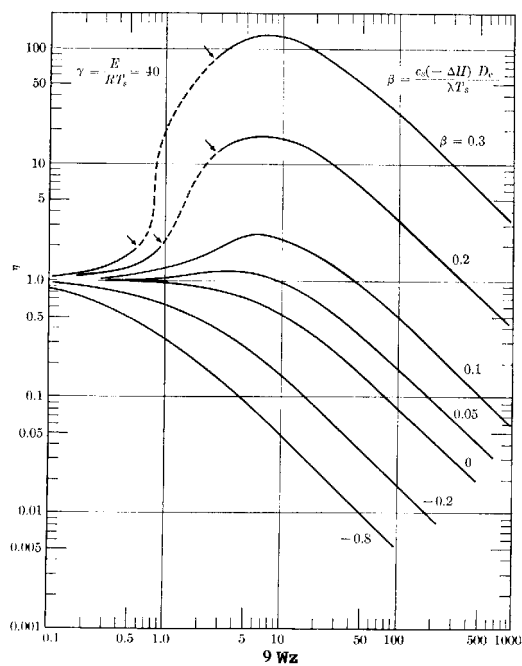
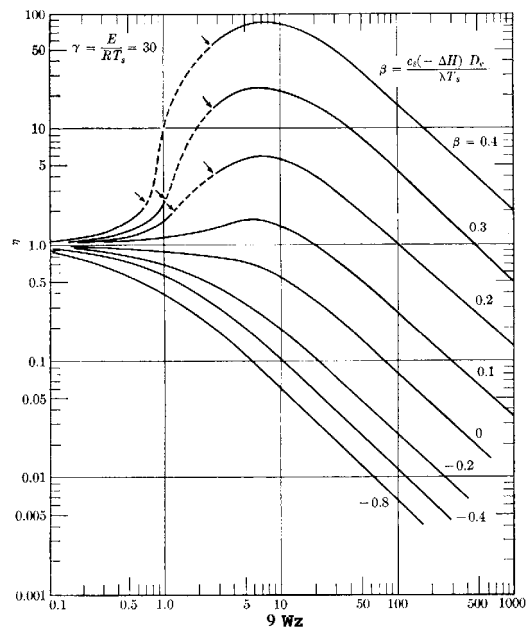
$$-r_{As} = \frac{(T_s - T_g) h}{(-\Delta H) L} \quad [8.130]$$

por lo que será necesario proceder a partir de la **etapa 2** con un valor de T_s supuesto, hasta que los valores obtenidos de las distintas variables satisfagan estas dos ecuaciones, en cuyo caso dichos valores serán los correctos.









**TEMA 9:
CATALIZADORES SÓLIDOS**

CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LOS CATALIZADORES SÓLIDOS

Sustancias complejas; importancia industrial: estudio de propiedades efectos.

Naturaleza química: potencialidad

Propiedades físicas: eficacia y posibilidad de empleo

Consideraciones generales:

- " Explicación de su acción: las moléculas que reaccionan se están modificando, aumentando su energía o formando productos intermedios en las proximidades de la superficie del catalizador.
- " Reduce la energía de activación, lo que aumenta la velocidad de reacción.
- " Puede aumentar la velocidad de una reacción, pero nunca determina su equilibrio: afecta a los parámetros cinéticos pero no a los termodinámicos.
- " No se conoce bien el modo de seleccionarlo para promover una reacción específica: en la práctica es necesario realizar ensayos para lograr un catalizador satisfactorio.
- " La reproducción de su composición química no es una garantía de que el sólido obtenido tenga actividad catalítica.
- " Lo que imprime actividad catalítica es su estructura física o cristalina, por lo que los estudios se centran en el conocimiento de la superficie de los sólidos.
- " Como la superficie sólida es la responsable de la actividad catalítica, han de tener una gran superficie accesible en materiales de fácil manejo.

Estudio de:

- T Composición
- T Propiedades
- T Forma de preparación
- T Forma de selección

Importancia técnica y económica de la **desactivación**.

COMPOSICIÓN DE LOS CATALIZADORES

Pueden estar formados por diversas sustancias: cada una aporta unas especiales características al conjunto

Diferentes componentes:

Soportes: Sirven de armazón sobre el que se deposita el agente catalítico; sustancias de resistencia mecánica adecuada, pero sin efecto catalítico; aportan al conjunto:

U Alta porosidad, aumentando así la superficie efectiva al extenderse el agente activo en una capa delgada.

U Alta estabilidad, manteniendo las partículas catalíticas suficientemente separadas como para impedir su unión por cohesión y fusión por efecto de la presión y la temperatura (“sinterización”).

U Reducción de la sensibilidad a los inhibidores por aumento de la superficie activa.

U Mejora de las propiedades del agente catalítico por interacción química.

Agentes catalíticos activos: Intervienen en la reacción química modificando su desarrollo (los propios catalizadores).

Promotores: Aditivos que aumentan la actividad del catalizador; pueden ejercer diferentes acciones:

U Evitar la pérdida de superficie durante el uso del catalizador.

U Distorsionar la red cristalina del catalizador, aumentando el número de defectos de red o la superficie entre cristales.

U Acelerar una etapa lenta o inhibir una reacción desfavorable.

Inhibidores: Aditivos que reducen la actividad del catalizador bloqueando los centros activos; se utilizan cuando se desea que el catalizador actúe sobre la selectividad de la reacción. Pueden producirse de forma indeseable durante el transcurso de la reacción, provocando la desactivación del catalizador.

PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS CATALIZADORES

La cinética y el transporte de materia están influidos por las propiedades físicas de las partículas individuales del catalizador. Determinan la actividad catalítica.

Estudio: definición y métodos de obtención.

TAMAÑO DE LA PARTÍCULA

Está representado por su diámetro nominal: se obtiene a partir de la superficie y la forma de la partícula.

Medida y distribución de tamaños: métodos físicos, según el tamaño:

- ° Partículas grandes: por encima de unas 100 μ m, distribución de tamaños por tamizado.
- ° Partículas pequeñas: por debajo de unas 100 μ m, distribución de tamaños por sedimentación o elutriación.

SUPERFICIE DE LA PARTÍCULA

Superficie externa y la que proporciona el interior de los poros (mucho mayor):

Superficie específica, S_g (referida a la masa de catalizador)

Valores hasta 1.000 m^2/g , (superficie externa no superior a 1 m^2/g)

Método más común de medida:

Adsorción física de un gas sobre la superficie sólida a temperaturas cercanas al punto de ebullición del gas. Así es posible la adsorción de varias capas de moléculas; será necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde sólo a una capa monomolecular.

Método de Brunauer, Emmet y Teller (1938), BET:

Identificación de la adsorción física de una sola capa de moléculas generalizando la isoterma de Langmuir para aplicarla a una adsorción de múltiples capas.

Constante de equilibrio de adsorción:

$$K = \frac{C}{pC_v} \quad [9.1]$$

Fracción de superficie cubierta, θ , proporcional a la concentración de sustancia adsorbida. Concentración de sitios vacíos proporcional a la fracción de superficie no cubierta, $1 - \theta$:

$$K = \frac{\theta}{p(1 - \theta)} \quad [9.2]$$

o bien:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad [9.3]$$

Fracción de superficie cubierta, θ igual al volumen real absorbido, v , con respecto al volumen requerido para cubrir completamente la superficie con una capa monomolecular, v_m :

$$\frac{v}{v_m} = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad [9.4]$$

Método de BET generaliza [9.4] para la adsorción en película múltiple:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{Cp}{(p - p_o) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_o} \right]} \quad [9.5]$$

Linealizando la ecuación [9.5]:

$$\frac{p}{v(p_o - p)} = \frac{1}{Cv_m} + \frac{(C - 1)p}{Cv_m p_o} \quad [9.6]$$

Si los datos estuviesen de acuerdo con la ecuación [9.6], representando el primer miembro frente a p/p_o se obtendría una recta de donde puede obtenerse C y v_m .

El volumen v_m puede fácilmente convertirse superficie específica (α : área ocupada por una molécula (cm²/molécula), determinado empíricamente):

$$S_g = \left[\frac{v_m N_o}{V_m} \right] \alpha \quad [9.7]$$

$$\alpha = 1,09 \left[\frac{M}{\rho N_o} \right]^{\frac{2}{3}} \quad [9.8]$$

Las medidas de adsorción pueden realizarse con diferentes gases. En la práctica es costumbre emplear nitrógeno en su punto normal de ebullición (- 195,8 °C) como procedimiento normalizado.

La superficie obtenida es la superficie catalítica total (no sólo la activa) del sólido.

VOLUMEN DE LOS POROS

Se expresa como volumen específico, V_g (referido a la masa del catalizador):

Valores hasta $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ (necesarios para estimar los tamaños de los poros)

Procedimiento más preciso: método de penetración helio-mercurio:

Se mide el volumen de helio desplazado por una muestra de catalizador; se elimina el helio y se mide el volumen de mercurio desplazado. Como el mercurio no llena los poros de la mayoría de los catalizadores a presión atmosférica, la diferencia de volúmenes dará el volumen de poros del catalizador, mientras que el volumen de helio desplazado dará el volumen ocupado por el sólido.

Se puede calcular la densidad del sólido, D_s :

$$\rho_s = \frac{\textit{masa de catalizador}}{\textit{volumen de He desplazado}} \quad [9.9]$$

o la densidad de las partículas porosas, D_p (incluidos los poros):

$$\rho_p = \frac{\textit{masa de catalizador}}{\textit{volumen de Hg desplazado}} \quad [9.10]$$

Volumen de los poros: definición de “porosidad” (fracción de espacios vacíos de una partícula), ϵ_p :

$$\epsilon_p = \frac{\text{volumen de poros de la partícula}}{\text{volumen total de la partícula}} = \frac{V_g m}{V_g m + \frac{m}{\rho_s}} = \frac{V_g \rho_s}{V_g \rho_s + 1} \quad [9.11]$$

de donde:

$$V_g = \frac{\epsilon_p}{\rho_s(1 - \epsilon_p)} \quad [9.12]$$

Aplicando la definición de porosidad a la densidad de las partículas porosas, D_p :

$$\epsilon_p = \frac{\text{volumen de poros de la partícula}}{\text{volumen total de la partícula}} = \frac{V_g}{\frac{1}{\rho_p}} = \rho_p V_g \quad [9.13]$$

de donde:

$$V_g = \frac{\epsilon_p}{\rho_p} \quad [9.14]$$

Con el método de penetración helio-mercurio pueden determinarse:

El volumen de los poros

La densidad del sólido

La porosidad de la partícula catalítica

TAMAÑO DE LOS POROS

El tamaño de los poros (oscila entre 10 y 1.000 Å) influye en la posibilidad de acceso de los reactivos al interior de los poros debiendo conocerse:

- Radio medio del poro
- Distribución de tamaños
- Forma de interconexión

Determinación del radio medio de los poros: modelo de poros cilíndricos individuales (Wheeler, 1955):

El radio medio de los poros, \bar{r} se calcula a partir de la superficie y el volumen:

$$S_g = \frac{2\pi\bar{r}L}{m} n \quad [9.15]$$

$$V_g = \frac{\pi\bar{r}^2L}{m} n \quad [9.16]$$

Dividiendo ambas ecuaciones:

$$\bar{r} = 2 \frac{V_g}{S_g} \quad [9.17]$$

Dos métodos para medir la distribución del volumen de poros (complementarios en función del tamaño de los poros):

- ' **Método de penetración de mercurio:** se basa en que el mercurio no moja a las superficies: la presión requerida para forzar al mercurio a entrar en los poros depende inversamente del radio de éstos. Se podrá obtener una gráfica de la presión en función del radio del poro (distribución de tamaños).
- ' **Método de desadsorción de nitrógeno:** saturar el catalizador con nitrógeno líquido y disminuir la presión, midiendo la cantidad de nitrógeno evaporado y desadsorbido: la presión de vapor de un líquido que se evapora de un capilar depende del radio de éste. Se podrá obtener una gráfica del volumen desadsorbido en función del radio del poro (distribución de tamaños).

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Preparación importante debido a que la composición química no es en sí suficiente para determinar la actividad, que depende de:

- h Características estructurales
- h Ciertas propiedades físicas
- g De agentes catalíticos
- g De soportes

Distinguir entre preparación de catalizadores:

- ✓ Formados sólo por el agente catalítico (catalizadores másicos)
- ✓ Depositados sobre un soporte (catalizadores soportados)

Preparación de **catalizadores másicos**:

Precipitación: añadir un agente precipitante a disoluciones acuosas de los componentes deseados para obtener un precipitado poroso; el precipitado se lava, se seca y se activa.

Gelificación: formar un precipitado coloidal que se gelifique, siendo un caso especial de la precipitación ordinaria y siguiéndose análogos procedimientos.

Mezcla húmeda: mezclar los componentes, molidos al tamaño deseado, con agua, y luego secarlos y calcinarlos.

Preparación de **catalizadores soportados**:

Impregnación: sumergir el portador en una disolución de agente catalítico que se deposita sobre la superficie del portador, seguido de secado y activación.

Precipitación: sumergir el portador en una disolución de agente catalítico, empleando un agente químico que lo precipite sobre la superficie del portador.

Coprecipitación: precipitar el soporte y el agente catalítico a partir de una disolución de ambos, seguido de conformado y secado.

Pulverización: rociar la superficie externa del soporte con el agente catalítico, cuando aquél no es poroso.

SELECCIÓN DE CATALIZADORES

Fundamento del diseño de reactores catalíticos

Naturaleza del agente catalítico proporciona:

- ✓ Actividad
- ✓ Selectividad
- ✓ Vida útil

Conocimiento de:

- ✓ Interacción química de los reactivos con el agente catalítico
- ✓ Propiedades de los compuestos intermedios
- ✓ Propiedades físicas de los sólidos utilizados

Recopilar información sobre la experiencia práctica existente

Clasificación de los datos bajo dos criterios:

- T Por tipos de catalizadores
- T Por tipos de reacciones

La selección por **tipos de catalizadores** se resume en la siguiente relación:

- T Metales
- T Oxidos y sales metálicas
- T Acidos y bases

La selección por **tipos de reacciones** se resume en la siguiente relación:

- Hidrogenación y deshidrogenación
- Hidratación y deshidratación
- Halogenación y deshalogenación
- Oxidación

DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES

La actividad de un catalizador disminuye con el tiempo:

- b Disminución muy rápida (del orden de segundos)
- b Disminución muy lenta (varios años)

Catalizadores desactivados tienen que ser regenerados o sustituidos: la vida del catalizador es una consideración muy importante en el desarrollo de un proceso catalítico, ya que influye en el diseño y en la economía del proceso.

Existen tres formas de desactivación de un catalizador:

- " **Envenenamiento** ("*poisoning*"): Pérdida de actividad por adsorción química de reactivos, productos o impurezas que van ocupando los centros catalíticos activos. La adsorción química de los agentes desactivantes ("venenos") puede ser reversible (el catalizador puede ser regenerado) o irreversible.
- " **Ensuciamiento** ("*fouling*"): Pérdida de actividad por deposición física sobre la superficie catalítica de especies químicas que cubren o bloquean los centros catalíticos activos. Las especies causantes del ensuciamiento pueden ser reactivos, productos o impurezas (depósitos carbonosos, "coque", resultado de la reacción). El catalizador puede ser regenerado (quemando los residuos causantes del ensuciamiento).
- " **Envejecimiento** ("*sintering*"): Pérdida de actividad por transformación estructural de la superficie catalítica (sinterización), del agente catalítico o del soporte, debido a incrementos de temperatura locales o al medio reactivo. Es independiente de las sustancias que intervienen en la reacción y el catalizador no puede ser regenerado.

Según el desarrollo de un modelo de desactivación, ésta puede ser de tres tipos:

- Selectiva**: se produce un ataque preferente sobre los centros más activos; se da generalmente en los casos de envenenamiento
- Uniforme**: se produce un ataque homogéneo de todos los centros activos; se da generalmente en los casos de ensuciamiento
- Independiente**: no hay ataque sobre los centros activos, ya que no hay sustancias atacantes; se da generalmente en los casos de envejecimiento

MECANISMOS Y CINÉTICA DE DESACTIVACIÓN

Análisis simplificado de Levenspiel (1972) para la desactivación:

U Diferentes esquemas de reacción

U Reacción catalítica de orden **n** y desactivación de orden **d**.

Actividad del catalizador, **a**, en cualquier instante:

$$a = \frac{\text{velocidad a la que el catalizador convierte al reactivo } A}{\text{velocidad de reacción de } A \text{ con catalizador nuevo}} = \frac{-r_A}{-r_{A0}} \quad [9.18]$$

Ecuación cinética:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n a \quad [9.19]$$

Para la desactivación, de orden **m**, que depende de la concentración de las sustancias **i**:

$$-r_d = -\frac{da}{dt} = k_d C_i^m a^d \quad [9.20]$$

La forma específica de estas expresiones depende del mecanismo propuesto para la desactivación.

Método de obtención de parámetros cinéticos análogo al de las reacciones homogéneas:

U Partir de la forma más sencilla de ecuación cinética

U Observar si ajusta a los datos

U Si no ajusta se ensaya otra forma de ecuación cinética, hasta lograr el ajuste

U Principal dificultad: considerar un nuevo factor: la actividad

Cuatro esquemas principales de mecanismos:

Y Desactivación en paralelo:



$$\begin{aligned} -r_A &= k C_A^n a \\ -r_d &= k_d C_A^m a^d \end{aligned} \quad [9.22]$$

Y Desactivación en serie:



$$\begin{aligned} -r_A &= k C_A^n a \\ -r_d &= k_d C_R^m a^d \end{aligned} \quad [9.24]$$

Y Desactivación lateral:



$$\begin{aligned} -r_A &= k C_A^n a \\ -r_d &= k_d C_P^m a^d \end{aligned} \quad [9.26]$$

Y Desactivación independiente:



$$\begin{aligned} -r_A &= k C_A^n a \\ -r_d &= k_d a^d \end{aligned} \quad [9.28]$$

