

Universidad de La Laguna
Departamento de Ingeniería Química
y Tecnología Farmacéutica

**Conceptos Básicos
de
Cinética Química Aplicada**

*Francisco Jarabo Friedrich
María del Cristo Marrero Hernández*

TEMA 1:

INTRODUCCIÓN A LA CINÉTICA

QUÍMICA APLICADA

ÍNDICE

1.1 INGENIERÍA DE LA REACCIÓN QUÍMICA Y CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	1
1.2 NATURALEZA DE LOS CAMBIOS QUÍMICOS: ESTEQUIOMETRÍA	1
1.2.1 MECANISMOS DE REACCIÓN	2
1.3 EXTENSIÓN DE LOS CAMBIOS QUÍMICOS: TERMODINÁMICA	4
1.4 VELOCIDAD DE LOS CAMBIOS QUÍMICOS: CINÉTICA	5
1.5 INFLUENCIA DEL MEDIO SOBRE LOS CAMBIOS QUÍMICOS: FENÓMENOS DE TRANSPORTE Y CATÁLISIS	7
1.6 OBJETIVO DE LA CINÉTICA QUÍMICA APLICADA: LA ECUACIÓN CINÉTICA	9

1.1 INGENIERÍA DE LA REACCIÓN QUÍMICA Y CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

La Ingeniería de la Reacción Química es la disciplina que trata de proporcionar al Ingeniero Químico los conocimientos precisos que le permitan realizar el cálculo apropiado de un reactor químico, equipo en el que se lleva a cabo la transformación de unas especies químicas en otras con diversos objetivos, fundamentalmente la obtención de productos valiosos o la eliminación de sustancias indeseables. Para el cálculo de un reactor químico es necesario conocer el comportamiento de las transformaciones químicas que se producen en su interior, los fenómenos de transporte asociados con la propia naturaleza del reactor (tipos de flujo, tipos de contacto, efectos térmicos) y los parámetros económicos relacionados con el coste global del proceso de que forma parte el reactor.

Bajo el punto de vista de la Ingeniería de la Reacción Química, uno de los aspectos principales del comportamiento de las reacciones químicas es la velocidad con la que éstas transcurren. Esta velocidad depende de factores estequiométricos, termodinámicos, cinéticos y del medio. El análisis de cada uno de ellos para obtener una expresión de la velocidad de reacción utilizable en el cálculo de reactores químicos constituye el aspecto fundamental de la Cinética Química Aplicada.

1.2 NATURALEZA DE LOS CAMBIOS QUÍMICOS: ESTEQUIOMETRÍA

La Estequiometría (“medida de los elementos”) se refiere a la medida de las cantidades y las proporciones de los elementos en los compuestos químicos, así como a los métodos para su determinación. Permite representar un cambio químico por medio de una “**ecuación estequiométrica**” que expresa la naturaleza del cambio que tiene lugar:



Los compuestos químicos representados en el primer miembro (**A**, **B**) se denominan “**reactivos**” y los representados en el segundo miembro (**R**, **S**) se denominan “**productos**”.

Los números que se anteponen a los compuestos (**a**, **b**, **r**, **s**) se denominan “**coeficientes estequiométricos**” y expresan la proporción que reacciona de los mismos.

La reacción que expresa la transformación de los reactivos en productos se llama **“reacción directa”**, mientras que la contraria, que expresa la transformación de productos en reactivos, se llama **“reacción inversa”**.

Tal como se formula la ecuación estequiométrica [1.1], se refiere a una **“reacción reversible”**, mientras que si la importancia de la reacción inversa es despreciable frente a la de la directa, se denomina **“reacción irreversible”** y se representa de la forma:



1.2.1 MECANISMOS DE REACCIÓN

Como acaba de indicarse, la ecuación estequiométrica indica las proporciones en que las sustancias intervienen en una reacción química. Sin embargo, raras veces transcurre una reacción del modo indicado por una ecuación de este tipo, siendo el comportamiento real mucho más complejo, es decir, la reacción transcurre en una secuencia de etapas que implican productos intermedios reactivos que no aparecen en la ecuación estequiométrica.

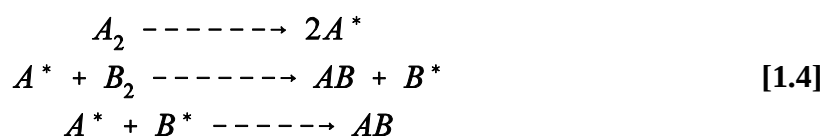
Cuando una reacción química se produce en una sola etapa se denomina **“reacción elemental”** e implica sólo la reestructuración molecular de los enlaces, formándose una distribución atómica intermedia, energéticamente más favorable llamada **“complejo activado”** o **“estado de transición”**, que no llega a materializarse como especie química.

Cuando la reacción **no es elemental**, su transcurso implica una serie de etapas elementales en las que aparecen ciertos **“productos intermedios”** o **“especies activas”**, que alcanzan una determinada concentración y finalmente desaparecen. La formulación de estas etapas mediante ecuaciones estequiométricas se denomina **“mecanismo de reacción”** y es un modelo que necesita ser comprobado experimentalmente, ya que una reacción puede ser formulada mediante varios mecanismos, lo que quiere decir que los datos experimentales pueden estar de acuerdo con más de un mecanismo.

Así, una reacción del tipo:



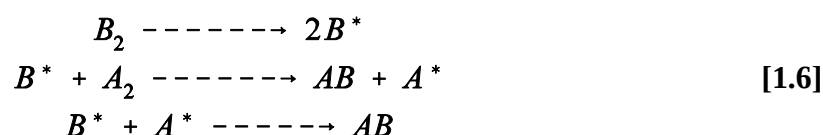
puede ser formulada mediante el siguiente mecanismo de etapas elementales:



cuya ratificación exigiría confirmar la relación experimental:

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

También podría formularse el siguiente mecanismo alternativo:



cuya ratificación exigiría confirmar la relación experimental:

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

Los asteriscos (*) se refieren a productos intermedios normalmente no observados. Para afirmar cuál de estos esquemas supuestos es el correcto, es necesario analizar los datos experimentales y comprobar qué mecanismo es consistente con la experimentación.

Los productos intermedios que intervienen en un mecanismo tienen las siguientes características:

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

La naturaleza de estos intermedios es muy variada, pero principalmente se trata de las siguientes especies químicas:

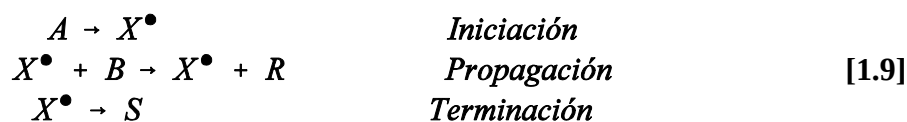
- ! Radicales libres: átomos o grupos atómicos con electrones desapareados
- ! Iones: átomos, moléculas o grupos atómicos cargados eléctricamente

- ! 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
- Los esquemas de reacción que implican este tipo de productos intermedios pueden ser de dos clases:

- ! **Reacciones sin mecanismo en cadena:** el producto intermedio se forma en la primera reacción y desaparece después para dar el producto:



- ! **Reacciones con mecanismos en cadena:** el producto intermedio se forma en la primera reacción (**iniciación**); después reacciona con el reactivo dando el producto y más producto intermedio (**propagación**); finalmente el producto intermedio se consume (**terminación**). La etapa fundamental de este esquema es la de propagación:



1.3 EXTENSIÓN DE LOS CAMBIOS QUÍMICOS: TERMODINÁMICA

La máxima extensión de un cambio químico se representa por su “**estado de equilibrio**”, en el que, a presión y temperatura constantes, la energía libre (o “energía total de Gibbs”) es mínima. Este estado puede ser determinado mediante la aplicación de diferentes conceptos de la Termodinámica, que expresan los diferentes cambios energéticos de un sistema y, más concretamente, de la Termoquímica, que permite aplicar dichos conceptos al estudio de las reacciones químicas.

La Termodinámica permite obtener la constante de equilibrio, **K**, para una reacción del tipo de la [1.1], a partir de la variación de la energía libre estándar (1 atm. y 25°C) de la reacción:

$$\Delta G = rG_R^\circ + sG_S^\circ - (aG_A^\circ + bG_B^\circ) = -RT \ln K \quad [1.10]$$

Esta constante de equilibrio puede ser definida en función de las actividades, a_i , como:

$$K = \frac{a_R^r a_S^s}{a_A^a a_B^b} \quad [1.11]$$

Esta expresión suele desglosarse en el producto de otras dos constantes, para indicar la desviación de la idealidad, ya que:

$$a_i = \gamma_i C_i \quad [1.12]$$

donde γ_i es el denominado “coeficiente de actividad”. Así:

$$K = \frac{\gamma_R^r \gamma_S^s}{\gamma_A^a \gamma_B^b} = \frac{C_R^r C_S^s}{C_A^a C_B^b} = K_\gamma K_C \quad [1.13]$$

En los casos más frecuentes estudiados en la Ingeniería Química se opera con gases o disoluciones ideales, en los que los coeficientes de actividad tienen el valor unidad, con lo que $K = K_C$ y, por tanto:

$$K = \frac{C_R^r C_S^s}{C_A^a C_B^b} \quad [1.14]$$

Conocida la constante de equilibrio puede estimarse el rendimiento máximo de la reacción química.

1.4 VELOCIDAD DE LOS CAMBIOS QUÍMICOS: CINÉTICA

Corresponde a la Cinética Química el estudio cuantitativo de la velocidad a la que tiene lugar una reacción. Como se indicó anteriormente, la Estequiometría permite expresar los cambios que se producen en una reacción química; la Termodinámica es capaz de predecir el alcance de la transformación de las especies químicas, pero no permite determinar el tiempo necesario para que dicha transformación tenga lugar.

Así, la Cinética Química trata principalmente del estudio de la velocidad, considerando todos los factores que influyen sobre ella, de manera que se pueda formular una expresión de la velocidad de reacción (“**ecuación cinética**”) que debe contemplar, de la forma más fidedigna posible, la influencia sobre el sistema en estudio de todos los factores mencionados. Sin embargo, los fundamentos de esta disciplina no están bien establecidos, por lo que habrá que prestarle mucha más atención a los métodos experimentales para obtener la solución del problema y, con frecuencia, los resultados deben tratarse bajo un punto de vista puramente empírico.

La velocidad de una reacción química se expresa cuantitativamente como la cantidad de un reactivo o producto transformado por unidad de tiempo. Esta definición no tiene mucha utilidad, ya que está referida a una magnitud extensiva (la cantidad), es decir, una magnitud que depende del tamaño del sistema en estudio. Por tanto, es preferible convertirla en una magnitud intensiva, refiriéndola al tamaño del sistema.

Para expresar la cantidad se utiliza principalmente el mol (magnitud extensiva), debido a consideraciones estequiométricas. Para expresar el tamaño del sistema se elige una magnitud relacionada con la naturaleza de la reacción que se está considerando, con vistas a una mayor comodidad en los cálculos.

Si la velocidad de cambio en el número de moles del componente **i**, N_i , en el tiempo **t** es dN_i/dt , puede definirse la velocidad de reacción de las siguientes formas más usuales, según la variable de tamaño del sistema que se utilice como referencia:

! Respecto al volumen del fluido, V_F :

$$(r_i)_1 = \frac{1}{V_F} \frac{dN_i}{dt} \quad [1.15]$$

! Respecto al volumen del reactor V_R :

$$(r_i)_2 = \frac{1}{V_R} \frac{dN_i}{dt} \quad [1.16]$$

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

$$(r_i)_3 = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt} \quad [1.17]$$

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

$$(r_i)_4 = \frac{1}{M} \frac{dN_i}{dt} \quad [1.18]$$

Estas definiciones de la velocidad están relacionadas, como es evidente, mediante la magnitud de tamaño del sistema correspondiente que se ha utilizado para hacerlas intensivas, es decir:

$$\frac{dN_i}{dt} = V_F (r_i)_1 = V_R (r_i)_2 = S (r_i)_3 = M (r_i)_4 \quad [1.19]$$

Por otra parte, en el caso general de una reacción como la [1.1] se considerará negativa la velocidad de desaparición de reactivos y positiva la velocidad de aparición de productos, es decir,

$$-r_A ; -r_B ; r_R ; r_S \quad [1.20]$$

estando relacionadas las velocidades definidas con respecto a cada uno de los componentes de la reacción de la forma:

$$\frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_R}{r} = \frac{r_S}{s} \quad [1.21]$$

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

Las reacciones químicas tienen lugar en un medio. Este medio puede estar constituido por una o varias fases (sólida, líquida, gaseosa). Según el número y tipo de fases implicadas, las reacciones pueden ser incluidas en uno de dos grandes grupos: “homogéneas” y “heterogéneas”.

! Una reacción es “**homogénea**” si transcurre solamente en una fase.

En estos casos, la velocidad de reacción suele expresarse de las formas [1.15] o [1.16]. En los sistemas homogéneos el volumen del fluido en el reactor es casi siempre idéntico al volumen del reactor, por lo que no se distinguen V_F y V_R y se pueden emplear indistintamente las ecuaciones [1.15] y [1.16], poniéndolas de la forma:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} \quad [1.22]$$

Para sistematizar el estudio de las reacciones homogéneas, normalmente se consideran éstas en dos grupos:

" **Reacciones simples**, cuando el transcurso de la reacción se puede representar por una sola ecuación estequiométrica y una sola ecuación cinética:



" **Reacciones múltiples**, cuando se necesita más de una ecuación estequiométrica para representar los cambios observados, necesitándose, pues, más de una ecuación cinética. Las reacciones múltiples pueden clasificarse en:

- **Reacciones en serie o consecutivas:**



- **Reacciones en paralelo o competitivas:**



- **Reacciones en serie-paralelo o mixtas:**



! Una reacción es “**heterogénea**” si se requiere, al menos, la presencia de más de una fase para que transcurra **del modo que lo hace**.

Cuando un sistema es heterogéneo, el medio puede influir de forma muy importante en la velocidad de reacción. Se producen fenómenos físicos de transporte de materia y, a veces, de energía, que influyen en el transcurso de la reacción química, pudiendo incluso controlar el proceso global, por lo que será necesario establecer el efecto de estos fenómenos sobre la velocidad de reacción con objeto de obtener una representación más clara del sistema. En estos casos, la velocidad de reacción normalmente se expresa de las formas [1.17] ó [1.18].

Por otro lado, tanto sobre las reacciones homogéneas como sobre las heterogéneas puede haber una influencia sobre la velocidad de reacción por la presencia de sustancias que, en general (salvo en las reacciones autocatalíticas), no son ni los reactivos ni los productos de la reacción. Estas sustancias, llamadas “**catalizadores**”, pueden aumentar (catalizadores positivos) o disminuir (catalizadores negativos) la velocidad de las reacciones. Los catalizadores no necesitan estar presentes en grandes cantidades y actúan, en cierto modo, como mediadores, retardando o acelerando la reacción a la vez que ellos pueden o no sufrir pequeñas variaciones.

1.6 OBJETIVO DE LA CINÉTICA QUÍMICA APLICADA: LA ECUACIÓN CINÉTICA

El objetivo fundamental de la Cinética Química Aplicada es la obtención de la relación entre la velocidad de reacción y los factores de los que depende, la “**ecuación cinética**”, para su aplicación en el cálculo de los aparatos donde llevar a cabo, a escala industrial, los procesos que implican reacciones químicas (Ingeniería de la Reacción Química).

Como se ha visto en los apartados anteriores, para la formulación de la ecuación cinética es necesario el conocimiento de la estequiometría, la termodinámica, la cinética y el medio de reacción como herramientas básicas. Con su ayuda se podrá llevar a cabo el análisis de los sistemas donde transcurren las reacciones químicas y, por tanto, encontrar una expresión para dicha ecuación cinética, todo lo cual se llevará a cabo en los siguientes capítulos.

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).
- * **Levenspiel, O.;** “Ingeniería de las reacciones químicas”, Editorial Reverté, S.A., Barcelona (1974).
- * **Smith, J.M.;** “Ingeniería de la cinética química”, 5ª imp., Compañía Editorial Continental, S.A., México (1973).
- * **Walas, S.M.;** “Cinética de las reacciones químicas”, Aguilar, S.A. de Ediciones, Madrid (1965).

TEMA 2:

LA ECUACIÓN CINÉTICA

ÍNDICE

2.1 ANÁLISIS DE LA ECUACIÓN CINÉTICA	1
2.2 DEPENDENCIA CON LA CONCENTRACIÓN	1
2.2.1 ESTUDIO DEL ORDEN DE REACCIÓN	2
2.3 DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA	4
2.3.1 BASES TERMODINÁMICAS DE LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS	5
2.3.2 COMPARACIÓN DE LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS CON LAS TEORÍAS MOLECULARES	8
2.4 DEPENDENCIA CON LAS VARIABLES DEL MEDIO	9
2.5 PARÁMETROS PARA LA APLICACIÓN DE LA ECUACIÓN CINÉTICA	9
APÉNDICE 2.A: ENSAYO DE MECANISMOS PARA UNA ECUACIÓN CINÉTICA (EJEMPLO)	12
APÉNDICE 2.B: TEORÍAS MOLECULARES PARA EXPLICAR LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS	15
2.B.1 TEORÍA CINÉTICA DE LAS COLISIONES	15
2.B.2 TEORÍA DE LAS VELOCIDADES ABSOLUTAS	17

2.1 ANÁLISIS DE LA ECUACIÓN CINÉTICA

La velocidad con la que transcurre una reacción química depende de las concentraciones de las sustancias presentes, de la temperatura y, en el caso de los sistemas heterogéneos, de otros factores dependientes del medio. La obtención de la expresión para la ecuación cinética se basará, pues, en el análisis de cada uno de estos factores por separado, tomando como base diferentes tipos de consideraciones teóricas así como datos experimentales obtenidos con este fin.

2.2 DEPENDENCIA CON LA CONCENTRACIÓN

En un gran número de casos, el modelo utilizado para expresar la dependencia de la velocidad de reacción con la concentración de las sustancias que intervienen en la misma tiene la forma:

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

siendo:

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

Cada uno de los exponentes (**a**, **b**, ...) a los que están elevadas las concentraciones de la sustancias (C_A , C_B , ...) se denomina “**orden de la reacción**” respecto a dicha sustancia. La suma de los órdenes individuales se denomina “**orden global**”, **n**, de la reacción. El orden es un parámetro empírico que expresa la proporcionalidad entre la velocidad de reacción y las concentraciones, y no debe ser confundido con el número de moléculas que intervienen en una reacción elemental, y que se denomina “**molecularidad**”, aunque sus valores pueden coincidir.

El orden puede ser un número fraccionario y no tiene sentido el emplear el término para ecuaciones cinéticas de distinta forma a la [2.1], como por ejemplo:

$$r = \frac{k C_A^2 C_B}{1 + C_A} \quad [2.3]$$

Este parámetro se determina experimentalmente, midiendo variaciones de concentraciones con el tiempo. Por consideraciones teóricas puede proponerse un orden, consecuencia del

análisis de mecanismos de reacción que, como ya se ha indicado, debe ser confrontado con la experimentación.

El parámetro **k** de la ecuación [2.1] se denomina “**coeficiente cinético**” o “**velocidad específica de reacción**” (velocidad de la reacción cuando todas las concentraciones son iguales a la unidad). Es un coeficiente de proporcionalidad entre la velocidad de reacción y las concentraciones de las sustancias e incluye implícitamente la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura. A temperatura constante, **k** será constante (salvo posibles influencias de alguna actividad catalítica), por lo que a veces también se llama a **k**, poco rigurosamente, “**constante cinética**”.

2.2.1 ESTUDIO DEL ORDEN DE REACCIÓN

La formulación de los órdenes de reacción parte generalmente de datos experimentales. Por tanto, cuanto mayor y más precisa sea la información disponible sobre la reacción, mayor facilidad y seguridad se tendrá para establecer un modelo cinético o mecanismo que justifique el orden determinado experimentalmente.

Para **reacciones elementales**, la estequiometría permite determinar directamente el orden de reacción, ya que el orden coincide con la molecularidad, y la termodinámica los valores de los coeficientes cinético, ya que en el equilibrio, las velocidades directa e inversa coinciden.

Si se considera la reacción elemental reversible, cuya constante de equilibrio es **K**:



La velocidad de formación de **R**, reacción directa, puede formularse de la manera:

$$r_R = k_1 C_A C_B \quad [2.5]$$

y su velocidad de desaparición, reacción inversa:

$$-r_R = k_2 C_R C_S \quad [2.6]$$

donde **k₁** y **k₂** son los coeficientes cinéticos de las reacciones directa e inversa, respectivamente.

En el equilibrio no hay formación neta de **R**, por lo que:

$$r_R = -r_R \quad [2.7]$$

o, lo que es lo mismo,

$$k_1 C_A C_B = k_2 C_R C_S$$
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_R C_S}{C_A C_B} \quad [2.8]$$

Por otra parte, la constante de equilibrio de esta reacción viene dada por la expresión termodinámica:

$$K = \frac{C_R C_S}{C_A C_B} \quad [2.9]$$

En consecuencia, en el equilibrio se pueden combinar las ecuaciones [2.8] y [2.9] para dar:

$$K = \frac{k_1}{k_2} \quad [2.10]$$

Dado que tanto **K** como **k₁/k₂** sólo dependen de la temperatura, han de ser iguales para cualquier concentración.

Para **reacciones no elementales** no se pueden relacionar de forma tan sencilla las condiciones de equilibrio, las velocidades de reacción y las concentraciones. En este caso la ecuación estequiométrica es sólo una simplificación del proceso cinético, por lo que habrá que establecer un mecanismo o modelo que represente las posibles etapas elementales por las que transcurre la reacción. La formulación de estas etapas elementales permitirá establecer provisionalmente unos órdenes de reacción, que posteriormente han de ser ratificados mediante datos experimentales.

En la búsqueda del mecanismo correcto se presentan dos problemas ya mencionados:

1. La reacción puede transcurrir por varios mecanismos.

2. Los datos cinéticos experimentales pueden estar de acuerdo con más de un mecanismo. Para ensayar un mecanismo supuesto (**Ver Apéndice**) y obtener a partir de sus reacciones elementales la ecuación cinética en función de las concentraciones se aplican las siguientes reglas:

1. 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.
2. Como las reacciones elementales se formulan considerando la existencia de productos intermedios, y éstos se encuentran presentes durante tiempos muy cortos en cantidades muy pequeñas, generalmente no medibles, se ha de alcanzar un equilibrio dinámico entre su formación y su desaparición. Esto significa que sus velocidades de reacción pueden ser igualadas a cero, sin cometer un error apreciable. A este hecho se le denomina **“aproximación al estado estacionario”** o **“hipótesis de estado *cuasi* estacionario”**.

Una vez obtenida la dependencia de la ecuación cinética con la concentración, como resultado del análisis del mecanismo propuesto, será necesario ratificar su consistencia, comparándola con los resultados experimentales, a cuyas técnicas de obtención se dedicarán los próximos capítulos.

2.3 DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA

Para la inmensa mayoría de las reacciones químicas se ha encontrado empíricamente que el coeficiente cinético depende de la temperatura según la ecuación propuesta por **Arrhenius** (1889):

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad [2.11]$$

donde la temperatura ha de expresarse en grados Kelvin.

En esta ecuación, k_0 se denomina **“factor de frecuencia”** y E es la **“energía de activación”** de la reacción. Esta expresión no sólo se ajusta bien a los datos experimentales en un amplio intervalo de temperaturas, sino que además puede ser justificada mediante consideraciones teóricas de carácter termodinámico.

Los parámetros k_0 y E son fácilmente determinables a partir de datos experimentales de coeficientes cinéticos en función de la temperatura. Así aplicando logaritmos a la expresión [2.11]:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad [2.12]$$

Si se representan los valores de $\ln k$ frente a los inversos de la temperatura absoluta y se obtiene una recta (lo que confirmaría la validez de la ecuación propuesta), la pendiente de esa recta ($-E/R$) permitiría obtener la energía de activación E y el cálculo de la ordenada en el origen ($\ln k_0$) permitiría obtener el factor de frecuencia, k_0 .

2.3.1 BASES TERMODINÁMICAS DE LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS

La ecuación de Arrhenius tiene como base termodinámica la ecuación de Van't Hoff, que expresa la variación de la constante de equilibrio con la temperatura:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad [2.13]$$

donde K es la constante de equilibrio y ΔH la variación de entalpía de una reacción del tipo:



Como la constante de equilibrio es igual a la relación entre los coeficientes cinéticos k_1 y k_2 :

$$K = \frac{k_1}{k_2} \quad [2.15]$$

la ecuación [2.13] podrá ponerse de la forma:

$$\frac{d \ln \frac{k_1}{k_2}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad [2.16]$$

o bien:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad [2.17]$$

La entalpía de reacción también podría expresarse como una diferencia de energías, es decir:

$$\Delta H = E_2 - E_1 \quad [2.18]$$

La llamada “energía de activación”, E fue interpretada por Arrhenius como el exceso de entalpía que deben poseer los reactivos respecto a la entalpía total de la reacción para que ésta tenga lugar. Esta idea sugiere la existencia de especies intermedias activadas y permite postular una barrera de energía que separa el estado de los reactivos y el estado de los productos, tal como se muestra gráficamente en la **Figura 2.1**, tanto para reacciones exotérmicas como para reacciones endotérmicas.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, combinando las ecuaciones [2.17] y [2.18], se llega a:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2} \quad [2.19]$$

Como la reacción directa sólo deberá estar afectada por la propiedades de los reactivos y la reacción inversa sólo por las de los productos, la expresión [2.19] puede expresarse como dos ecuaciones separadas:

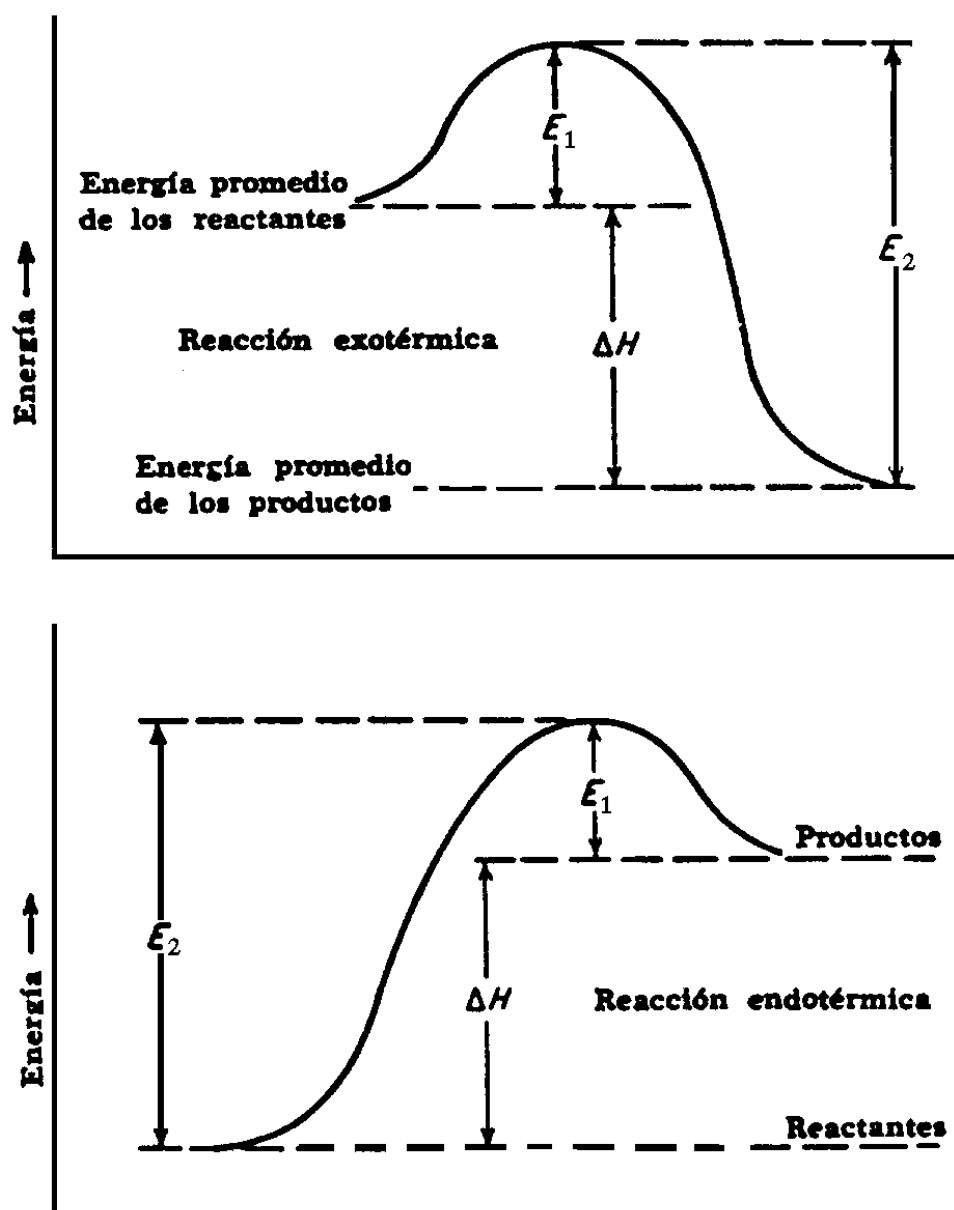


Figura 2.1: Energía de activación para reacciones exotérmicas y endotérmicas

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = - \frac{E_1}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = - \frac{E_2}{RT^2}$$

[2.20]

cuya integración lleva a:

$$\begin{aligned} k_1 &= k_o e^{-\frac{E_1}{RT}} \\ k_2 &= k_o e^{-\frac{E_2}{RT}} \end{aligned} \quad [2.21]$$

La teoría de Arrhenius no puede dar información acerca de los valores numéricos de la energía de activación y del factor de frecuencia, por lo que se han abordado tratamientos teóricos más rigurosos para intentar obtener estos valores a partir de datos moleculares. Estos tratamientos se desarrollan generalmente bajo el punto de vista de la Química Física, aunque en el **Apéndice** del final de este capítulo se realiza un resumen de los más importantes.

2.3.2 COMPARACIÓN DE LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS CON LAS TEORÍAS MOLECULARES

De las principales teorías que explican el coeficiente cinético puede deducirse una expresión general del tipo:

$$k = k_o' T^m e^{-\frac{E}{RT}} \quad [2.22]$$

en la que:

m = 0 base termodinámica

m = ½ teoría cinética de las colisiones

m = 1 teoría de las velocidades absolutas

Ahora bien, como el término exponencial es mucho más sensible a la temperatura que el término T^m , la variación de **k** originada por este último está enmascarada y, en consecuencia, resulta:

$$k \approx k_o e^{-\frac{E}{RT}} \quad [2.23]$$

En consecuencia, la ecuación de Arrhenius constituye una buena aproximación para la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura, pudiéndose deducir de ella lo siguiente:

1. Si se cumple la ecuación de Arrhenius, la representación de **$\ln k$** frente a **$1/T$** permite obtener una recta de pendiente grande si **E** es grande, y pendiente pequeña si **E** es pequeña.
2. Las reacciones con energías de activación grande son muy sensibles a la temperatura, mientras que las reacciones con energías de activación pequeñas son muy poco sensibles a la temperatura.
3. El efecto de la temperatura es mucho mayor a temperaturas bajas que a temperaturas altas.
4. El factor de frecuencia, **k_0** , no afecta a la influencia de la temperatura sobre la reacción; en una reacción real esta influencia puede existir, pero es muy pequeña y generalmente puede despreciarse.

2.4 DEPENDENCIA CON LAS VARIABLES DEL MEDIO

En las reacciones heterogéneas se producen fenómenos físicos de transferencia de materia y transmisión de calor que son simultáneos a la propia reacción química, pudiendo llegar a controlar cualquiera de ellos la velocidad global del proceso. Estos fenómenos físicos siguen modelos diferentes a los establecidos para las reacciones químicas y las ecuaciones cinéticas resultantes se estudian específicamente en los capítulos dedicados a la cinética heterogénea, tanto no catalítica como catalítica.

2.5 PARÁMETROS PARA LA APLICACIÓN DE LA ECUACIÓN CINÉTICA

Es muy frecuente en la Ingeniería de las Reacciones Químicas expresar la ecuación cinética en función de parámetros directamente relacionados con la concentración, así como con el estado de equilibrio termodinámico, por lo que se desarrollan a continuación algunas definiciones que serán muy útiles en los estudios cinéticos.

- ! **Reactivo limitante** es el reactivo que se agota en primer lugar si la reacción es completa; normalmente es el reactivo que interviene en menor proporción con respecto al valor estequiométrico y es el que se utiliza generalmente para aplicar la ecuación cinética.
- ! **Conversión, x_i** , o “conversión fraccional”, es la fracción de un reactivo (generalmente el reactivo limitante) que se ha convertido en productos:

$$x_i = \frac{N_{io} - N_i}{N_{io}} = 1 - \frac{N_i}{N_{io}} \quad [2.24]$$

siendo N_{io} el número de moles inicial y N_i el número de moles en cualquier instante.

Si se opera a volumen constante, V :

$$x_i = \frac{\frac{N_{io}}{V} - \frac{N_i}{V}}{\frac{N_{io}}{V}} = \frac{C_{io} - C_i}{C_{io}} = 1 - \frac{C_i}{C_{io}} \quad [2.25]$$

de donde:

$$C_i = C_{io}(1 - x_i) \quad [2.26]$$

- ! **Grado de avance, X_i** (mol), Es la 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):

$$X_i = \frac{N_i - N_{io}}{i} \quad [2.27]$$

Si se opera a volumen constante, V , se define el grado de avance, ξ (mol l^{-1}) como:

$$\xi = \frac{X_i}{V} \quad [2.28]$$

o bien, teniendo en cuenta [2.27]:

$$\xi = \frac{C_i - C_{io}}{i} \quad [2.29]$$

! **Factor de expansión, ϵ** , es un parámetro que expresa la variación relativa del volumen de un sistema a presión y temperatura constantes debido a la variación en el número de moles que produce una reacción química. Su definición se realiza a partir de una ecuación similar a la de la dilatación:

$$V = V_o(1 + \epsilon x_i) \quad [2.30]$$

donde V_o es el volumen inicial y V es el correspondiente a cualquier instante de la reacción.

El valor de ϵ se obtiene para el caso de que exista una conversión total, es decir, $x_i = 1$, resultando de [2.30]:

$$\epsilon = \frac{V_f - V_o}{V_o} \quad [2.31]$$

donde V_f es el volumen cuando la conversión es total.

! **Rendimiento, η** , es la relación entre la conversión en cualquier instante y la conversión de equilibrio, x_{ie} :

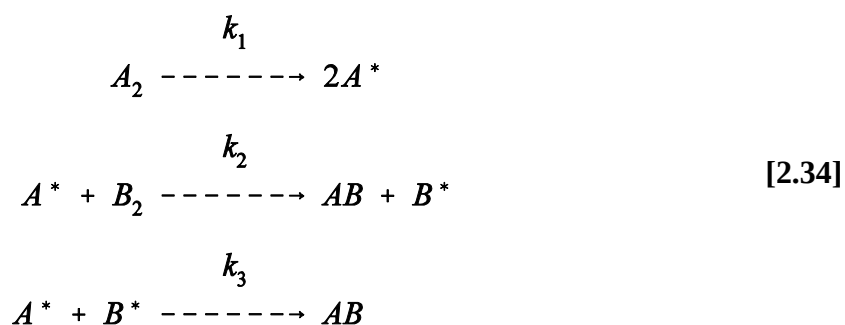
$$\eta = \frac{x_i}{x_{ie}} \quad [2.32]$$

APÉNDICE 2.A: ENSAYO DE MECANISMOS PARA UNA ECUACIÓN CINÉTICA (EJEMPLO)

Ecuación estequiométrica:



! Ensayo del mecanismo:



Ecuación de velocidad global:

$$r_{AB} = k_3 [A^*] [B^*] + k_2 [A^*] [B_2] \quad [2.35]$$

Reemplazar especies intermedias por concentraciones conocidas, utilizando la aproximación de estado estacionario:

$$r_{A^*} = -k_2 [A^*] [B_2] - k_3 [A^*] [B^*] + \frac{1}{2} k_1 [A_2] = 0 \quad [2.36]$$

$$r_{B^*} = k_2 [A^*] [B_2] - k_3 [A^*] [B^*] = 0 \quad [2.37]$$

$$[B^*] = \frac{k_2}{k_3} [B_2] \quad [2.38]$$

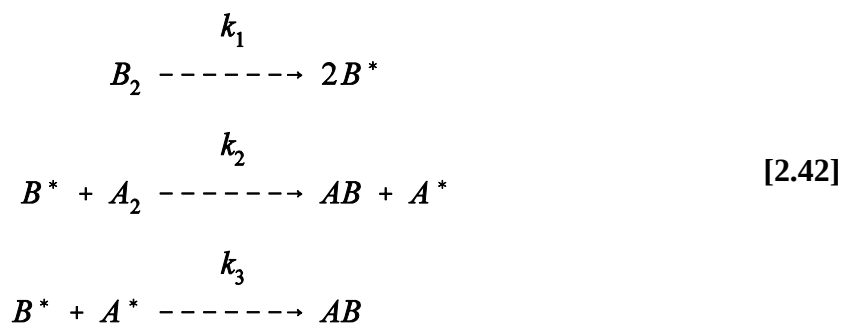
$$[A^*] = \frac{k_1 [A_2]}{4 k_2 [B_2]} \quad [2.39]$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$r_{AB} = \frac{k_3 k_1 [A_2] k_2 [B_2]}{4 k_2 [B_2] k_3} + \frac{k_1 k_2 [A_2] [B_2]}{4 k_2 [B_2]} = \frac{2 k_1 [A_2]}{4} \quad [2.40]$$

$$r_{AB} = \frac{k_1}{2} [A_2] \quad [2.41]$$

! Ensayo del mecanismo:



Ecuación de velocidad global:

$$r_{AB} = k_3 [B^*] [A^*] + k_2 [B^*] [A_2] \quad [2.43]$$

Reemplazar especies intermedias por concentraciones conocidas, utilizando la aproximación de estado estacionario:

$$r_{B^*} = -k_2 [B^*] [A_2] - k_3 [B^*] [A^*] + \frac{1}{2} k_1 [B_2] = 0 \quad [2.44]$$

$$r_{A^*} = k_2 [B^*] [A_2] - k_3 [B^*] [A^*] = 0 \quad [2.45]$$

$$[A^*] = \frac{k_2}{k_3} [A_2] \quad [2.46]$$

$$[B^*] = \frac{k_1 [A_2]}{4 k_2 [A_2]} \quad [2.47]$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$r_{AB} = \frac{k_3 k_1 [B_2] k_2 [A_2]}{4 k_2 [A_2] k_3} + \frac{k_1 k_2 [B_2] [A_2]}{4 k_2 [A_2]} = \frac{2 k_1 [B_2]}{4} \quad [2.48]$$

$$r_{AB} = \frac{k_1}{2} [B_2] \quad [2.49]$$

APÉNDICE 2.B: TEORÍAS MOLECULARES PARA EXPLICAR LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS

Las teoría moleculares para explicar la ecuación de Arrhenius son:

- ! Teoría cinética de las colisiones
- ! Teoría de las velocidades absolutas

2.B.1 TEORÍA CINÉTICA DE LAS COLISIONES

La teoría cinética de las colisiones propuesta por Lewis (1918), supone que las moléculas se comportan como esferas rígidas e identifica el factor de frecuencia de la expresión de Arrhenius con el “número de colisiones” entre las moléculas de los reactivos.

La idea básica de esta teoría descansa en el hecho de que las moléculas de los reactivos deben tener una energía superior a su energía normal, lo que es posible de acuerdo con la distribución estadística de los valores de la energía. Así, de acuerdo con la teoría cinética de los gases, algunas moléculas poseerán mucha mayor cantidad de energía traslacional debido a la distribución de velocidades. Una colisión entre este tipo de moléculas proveerá un medio de facilitar la energía de activación necesaria para que se produzca la reacción.

Cuantitativamente, la teoría de las colisiones sugiere que la velocidad de reacción, r ($\text{mol.l}^{-1}\text{s}^{-1}$), puede expresarse como la fracción f del número de colisiones, z_{AB} que posean una energía superior a la de activación, es decir:

$$r = fz_{AB} \quad [2.50]$$

Ahora bien, según la teoría cinética de los gases, el número de colisiones, z_{AB} ($\text{mol.l}^{-1}\text{s}^{-1}$), entre las moléculas de un gas que contiene los reactivos **A** y **B**, puede expresarse mediante la ecuación:

$$z_{AB} = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \frac{N}{10^3} \sqrt{8\pi k_b T \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} C_A C_B \quad [2.51]$$

donde:

- F_i**: diámetro de la molécula (cm)
M_i: número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ moléculas/mol)
k_b: constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-16}$ erg/K)
T: temperatura absoluta (K)
C_i: concentración de reactivo (mol/l)

Por otra parte, y de acuerdo con la distribución de energías moleculares de Maxwell, la fracción **f** de las colisiones entre moléculas cuya energía es superior a una mínima, **E**, viene dada aproximadamente por:

$$f = e^{-\frac{E}{RT}} \quad [2.52]$$

Por tanto, la ecuación [2.50] podrá ponerse de la forma:

$$r = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \frac{N}{10^3} \sqrt{8\pi k_b T \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} e^{-\frac{E}{RT}} C_A C_B \quad [2.53]$$

Si se tiene en cuenta que la ecuación cinética para una reacción elemental entre **A** y **B** puede representarse por:

$$r = k C_A C_B = k_o e^{-\frac{E}{RT}} C_A C_B \quad [2.54]$$

la comparación entre [2.53] y [2.54] permite identificar el factor de frecuencia, **k_o** (l/mol·s) con la ecuación:

$$k_o = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \frac{N}{10^3} \sqrt{8\pi k_b T \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \quad [2.55]$$

Esta expresión permite obtener el factor de frecuencia a partir de datos moleculares, pero la energía de activación ha de ser determinada de la variación experimental de la velocidad de reacción con la temperatura.

Por otro lado, la ecuación [2.53] indica que el efecto de la temperatura sobre el coeficiente cinético es de la forma:

$$k \propto \sqrt{T} e^{-\frac{E}{RT}} \quad [2.56]$$

relación no observada por Arrhenius, pero que se explica considerando que el término exponencial enmascara al potencial de la temperatura.

La teoría de las colisiones da resultados que concuerdan razonablemente con datos experimentales para cierto número de reacciones de gases bimoleculares y de iones simples. Sin embargo, para muchas otras reacciones en fase gaseosa y en fase líquida, las velocidades predichas son mucho más grandes que las observadas.

2.B.2 TEORÍA DE LAS VELOCIDADES ABSOLUTAS

Una explicación más detallada de la velocidad de la reacción la proporciona la “teoría de las velocidades absolutas” o “teoría del estado de transición”, propuesta por Eyring (1935). En esta teoría, aún se supone que la reacción ocurre como resultado de la colisión entre las moléculas de los reactivos, pero se aplica un tratamiento mucho más preciso, basado en la Mecánica Estadística.

La característica principal de esta teoría es la postulación de un complejo activado intermedio, especie inestable que se forma a partir de los reactivos y que se descompone en los productos. Este complejo activado se considera en equilibrio termodinámico con los reactivos, lo que significa que el paso que controla la velocidad de reacción total es la velocidad de descomposición del complejo activado para dar los productos, es decir:



Si el paso que controla la velocidad de la reacción total es la velocidad de descomposición del complejo activado, la velocidad de reacción, r ($\text{mol.l}^{-1}\text{s}^{-1}$), sería igual al producto de su frecuencia de descomposición, L (s^{-1}), por su concentración en el equilibrio, C_{AB}^* (mol.l^{-1}), es decir:

$$r = \nu C_{AB}^* \quad [2.58]$$

La constante de equilibrio del complejo activado, K^* , viene expresada por:

$$K^* = \frac{C_{AB^*}}{C_A C_B} \quad [2.59]$$

y, por tanto, la ecuación [2.58] puede expresarse como:

$$r = \nu K^* C_A C_B \quad [2.60]$$

Comparando esta ecuación con una ecuación cinética convencional del tipo:

$$r = k C_A C_B \quad [2.61]$$

se deduce que el coeficiente cinético toma la forma:

$$k = \nu K^* \quad [2.62]$$

Para poder evaluar justamente la frecuencia de descomposición es necesario expresar la constante de equilibrio del complejo activado en términos de las llamadas “**funciones de partición**”. Según la Mecánica Estadística, la función de partición, Q_i , es una medida del número posible de niveles de energía molecular, de tal forma que la relación entre dos estados energéticos (complejo activado y reactivos) puede expresarse generalizando la ley de distribución de Boltzmann de la siguiente forma:

$$N^* = N_o Q_i e^{-\frac{E_o}{RT}} \quad [2.63]$$

donde:

N_o : número de moléculas en el estado energético de los reactivos

N^* : número de moléculas en el estado energético del complejo activado

Q_i : función de partición para las moléculas del tipo i

E_o : energía de las moléculas del tipo i en el cero absoluto de temperatura

Considerando la ecuación de estado de los gases ideales, se puede expresar la ecuación de la constante de equilibrio, [2.59], respecto a las funciones de partición, de la forma:

$$K^* = \frac{Q_{AB}^*}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta E_o}{RT}} \quad [2.64]$$

donde ΔE_o se refiere a la energía del complejo activado menos la de los reactivos, es decir, la energía de activación de la reacción total en el cero absoluto de temperatura. Obsérvese además que, aunque hay tres componentes (**A**, **B** y **AB**^{*}), sólo hay dos estados energéticos (el de **A** y **B**, y el de **AB**^{*}), por lo que el término N_o se simplifica en la ecuación [2.64].

Para continuar el desarrollo es necesario tener en cuenta que una función de partición puede expresarse como el producto de las funciones de partición de los estados energéticos del mismo nivel. Es decir, si se supone que un nivel energético puede estar contribuido por los estados de vibración (**v**), rotación (**r**) y traslación (**t**) de las moléculas, la función de partición de ese nivel, **Q**, puede considerarse como el resultado del producto:

$$Q = Q_v Q_r Q_t \quad [2.65]$$

Si se supone además que la descomposición del complejo activado se produce a causa de una unión vibracional débil, la función total de partición, **Q**_{AB}^{*}, puede dividirse en dos partes: la debida a la frecuencia vibracional débil, **L** y la debida al resto de la energía, es decir:

$$Q_{AB}^* = Q_{AB}^* Q_v \quad [2.66]$$

con lo cual puede expresarse la constante de equilibrio del complejo activado de la forma:

$$K^* = \frac{Q_{AB}^*}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta E_o}{RT}} Q_v \quad [2.67]$$

Mediante la Mecánica Estadística puede demostrarse que la contribución vibracional a la función de partición **Q**_L es:

$$Q_v = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_b T}}} \quad [2.68]$$

siendo:

h: constante de Planck ($6,624 \times 10^{-27}$ ergÅs⁻¹)

k_b: constante de Boltzmann ($1,30 \times 10^{-16}$ ergÅK⁻¹)

Como la vibración que se está considerando es muy débil, se puede emplear para este grado de vibración, en vez de la ecuación [2.68], el valor de esta función calculado para el límite en el que **L** tiende a cero. Este límite puede calcularse linealizando la exponencial mediante un desarrollo en serie de Taylor y tomando sólo el primer término:

$$\lim_{v \rightarrow 0} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_b T}}} \approx \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{h\nu}{k_b T}\right)} = \frac{k_b T}{h\nu} \quad [2.69]$$

De esta forma se tendrá para la constante de equilibrio del complejo activado:

$$K^* = \frac{k_b T}{h} \frac{Q_{AB}^*}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta E_o}{RT}} \frac{1}{v} \quad [2.70]$$

y, por tanto, para el coeficiente cinético, la ecuación [2.62] se transforma en:

$$k = \frac{k_b T}{h} \frac{Q_{AB}^*}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta E_o}{RT}} \quad [2.71]$$

La comparación entre [2.71] y [2.11] permite identificar ahora el factor de frecuencia, **k_o**, con la ecuación:

$$k_o = \frac{k_b T}{h} \frac{Q_{AB}^*}{Q_A Q_B} \quad [2.72]$$

Si se conoce la estructura del complejo activado o puede postularse satisfactoriamente, es posible predecir las funciones de partición. Sin embargo, el cálculo de la energía de activación es especialmente difícil, por lo que generalmente ha de ser determinada experimentalmente. En

conjunto se obtienen resultados más concordantes con la realidad que los que ofrece la teoría de las colisiones.

Asimismo, la ecuación [2.71] indica que el efecto de la temperatura sobre el coeficiente cinético es de la forma:

$$k \propto T e^{-\frac{E}{RT}} \quad [2.73]$$

relación no observada por Arrhenius, pero que también puede explicarse considerando que el término exponencial enmascara al lineal de la temperatura.

BIBLIOGRAFÍA

- * **Aris, R.;** “Análisis de reactores”, Editorial Alhambra, Madrid (1973).
- * **Carberry, J.J.;** “Chemical and catalytic reaction engineering”, McGraw-Hill, New York (1976).
- * **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).
- * **Smith, J.M.;** “Ingeniería de la cinética química”, 5ª imp., Compañía Editorial Continental, S.A., México (1973).
- * **Universidad Nacional de Educación a Distancia;** “Química Técnica. Unidad Didáctica 3: Ingeniería de la reacción química”, Ministerio de Educación y Ciencia, Madrid (1976).

TEMA 3:

CINÉTICA HOMOGÉNEA.

REACCIONES SIMPLES

ÍNDICE

3.1 CARACTERÍSTICAS DE LAS REACCIONES HOMOGÉNEAS	1
3.1.1 VELOCIDADES DE REACCIÓN EN SISTEMAS HOMOGÉNEOS	2
3.1.2 OBTENCIÓN EMPÍRICA DE LA ECUACIÓN CINÉTICA	5
3.2 MÉTODO INTEGRAL DE ANÁLISIS DE DATOS	6
3.2.1 ENSAYO DE CINÉTICAS A VOLUMEN CONSTANTE	8
3.2.1.1 CINÉTICA IRREVERSIBLE DE ORDEN CERO	8
3.2.1.2 CINÉTICA IRREVERSIBLE DE PRIMER ORDEN	9
3.2.1.3 CINÉTICA IRREVERSIBLE DE SEGUNDO ORDEN	10
3.2.1.4 CINÉTICA IRREVERSIBLE DE ORDEN INDIVIDUAL n	15
3.2.1.5 CINÉTICA IRREVERSIBLE DE ORDEN GLOBAL n	16
3.2.1.6 CINÉTICA REVERSIBLE DE PRIMER ORDEN	18
3.2.1.7 CINÉTICA REVERSIBLE DE SEGUNDO ORDEN	21
3.2.1.8 CINÉTICA DE ORDEN VARIABLE	23
3.2.2 ENSAYO DE CINÉTICAS A VOLUMEN VARIABLE	26
3.2.2.1 CINÉTICA DE ORDEN CERO	26
3.2.2.2 CINÉTICA DE PRIMER ORDEN	27
3.2.2.3 CINÉTICA DE SEGUNDO ORDEN	28
3.3 MÉTODO DIFERENCIAL DE ANÁLISIS DE DATOS	29
3.3.1 ANÁLISIS DE LA ECUACIÓN CINÉTICA COMPLETA	29
3.3.2 ANÁLISIS PARCIAL DE LA ECUACIÓN CINÉTICA	31

3.1 CARACTERÍSTICAS DE LAS REACCIONES HOMOGÉNEAS

En las reacciones homogéneas todas las sustancias reaccionantes se encuentran en una sola fase: gaseosa, líquida o sólida. Incluso si se produce el fenómeno de la catálisis, el catalizador estará presente en la misma fase. Aunque la velocidad de reacción se ha definido de diversas formas, en los sistemas homogéneos se emplea casi exclusivamente la magnitud intensiva basada en el volumen de fluido reaccionante, es decir:

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

De acuerdo con esta definición, como se ha indicado, la velocidad será positiva (r_i) si i aparece como producto, mientras que será negativa ($-r_i$) si i es un reactivo que se está consumiendo.

El transcurso de estas reacciones sólo dependerá de la concentración de las sustancias en la fase considerada y de la temperatura del sistema. No influirán sobre la velocidad de las reacciones homogéneas los factores característicos de las reacciones heterogéneas.

La obtención de la ecuación cinética que describa correctamente una reacción homogénea es el objetivo principal del estudio de la cinética homogénea. Esto implica la formulación de los órdenes de reacción y del coeficiente cinético.

La formulación de los órdenes de reacción puede realizarse mediante consideraciones teóricas, lo que implica, o bien tratar con reacciones elementales (cuyos órdenes concuerdan con los coeficientes estequiométricos), o bien formular un mecanismo de reacción, cuya validez siempre habrá que comprobar mediante el análisis de los datos experimentales.

La formulación del coeficiente cinético exige, prácticamente en todos los casos, la obtención de datos experimentales, aún considerando que se opere a **temperatura constante**, lo que en lo sucesivo constituirá un planteamiento básico en todos los análisis.

En estas condiciones, la ecuación cinética habrá de ser necesariamente una expresión matemática que ajuste a unos datos experimentales obtenidos en el laboratorio a partir de la variación con el tiempo de la extensión de la reacción, es decir, un **modelo matemático contrastado empíricamente**.

El dispositivo para obtener estos datos en el caso de las reacciones homogéneas es el **“reactor discontinuo”** o **“reactor por cargas”**, simplemente un recipiente mantenido a temperatura constante en el que están contenidas las sustancias mientras reaccionan. En este reactor se considera que las concentraciones son constantes en cualquier punto de su interior e igual a las de salida, variando sólo con el tiempo (reactor mezcla perfecta no estacionario). La extensión de la reacción se obtendrá midiendo la variación del número de moles involucrados en la reacción, lo cual puede lograrse de diversas formas:

- ! 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)

3.1.1 VELOCIDADES DE REACCIÓN EN SISTEMAS HOMOGÉNEOS

La expresión general de la velocidad de reacción, [3.1] en un sistema homogéneo, generalmente se pone en función de la concentración del reactivo limitante, C_i , es decir:

$$-r_i = \frac{1}{V} \frac{d(C_i V)}{dt} = \frac{1}{V} \frac{V dC_i + C_i dV}{dt} \quad [3.2]$$

o bien:

$$-r_i = \frac{dC_i}{dt} + \frac{C_i}{V} \frac{dV}{dt} \quad [3.3]$$

Si el sistema opera a volumen constante, el segundo término del segundo miembro de la ecuación [3.3] se anula, quedando la expresión sencilla:

$$-r_i = \frac{dC_i}{dt} \quad [3.4]$$

o bien, en función de la conversión:

$$C_i = C_{i0}(1 - x_i) \quad [3.5]$$

quedando:

$$-r_i = C_{io} \frac{dx_i}{dt} \quad [3.6]$$

Si se trata de un sistema gaseoso ideal a volumen constante, la concentración puede expresarse en función de la presión parcial mediante la ecuación de estado:

$$C_i = \frac{N_i}{V} = \frac{p_i}{RT} \quad [3.7]$$

y por tanto, la velocidad de reacción puede ponerse de la forma:

$$-r_i = \frac{1}{RT} \frac{dp_i}{dt} \quad [3.8]$$

En muchas ocasiones se estudian las reacciones gaseosas en las que hay variación en el número de moles mediante la medida de la variación de la presión total del sistema, **B**. Para ello se utiliza una expresión general que relaciona esta presión con las composiciones de las sustancias presentes, basada en la estequiometría de la reacción:



Inicialmente, el número de moles presente en el sistema (considerando la posible presencia de inertes) es:

$$N_o = N_{Ao} + N_{Bo} + \dots + N_{Ro} + N_{So} + \dots + N_I \quad [3.10]$$

mientras que en el instante **t** será:

$$N_o = (N_{Ao} - ax) + (N_{Bo} - bx) + \dots + (N_{Ro} + rx) + (N_{So} + sx) + \dots + N_I \quad [3.11]$$

o bien, considerando el número de moles iniciales:

$$N = N_o + x(r + s + \dots - a - b - \dots) = N_o + \Delta n \quad [3.12]$$

siendo Δn la variación en el número de moles:

$$\Delta n = r + s + \dots - a - b - \dots \quad [3.13]$$

y, por tanto:

$$x = \frac{N - N_o}{\Delta n} \quad [3.14]$$

Si el volumen, V , es constante, se puede escribir para cualquier reactivo, i :

$$C_i = \frac{N_i}{V} = \frac{N_{io} - ix}{V} = \frac{N_{io} - \frac{i}{\Delta n} (N - N_o)}{V} \quad [3.15]$$

si además se cumple la ecuación de estado de los gases ideales, se podrá poner:

$$P_i = P_{io} - \frac{i}{\Delta n} (\pi - \pi_o) \quad [3.16]$$

donde P_i y P_{io} son las presiones parciales del reactivo i en cualquier instante y en el inicial, respectivamente, y π y π_o la presión total del sistema en los instantes citados.

Análogamente podrá escribirse para cualquier producto, j :

$$P_j = P_{jo} + \frac{j}{\Delta n} (\pi - \pi_o) \quad [3.17]$$

Si el sistema opera a volumen variable, la ecuación [3.3] puede simplificarse utilizando como variable independiente la conversión, x , y haciendo la hipótesis de que el volumen del sistema reaccionante varía linealmente con la concentración (suposición restrictiva razonable que se cumple para todas las reacciones de estequiometría sencilla), es decir:

$$V = V_o(1 + \epsilon_i x_i) \quad [3.18]$$

siendo ϵ_i el factor de expansión del componente i .

Como, por otro lado:

$$N_i = N_{io}(1 - x_i) \quad [3.19]$$

sustituyendo [3.18] y [3.19] en [3.1] se obtiene:

$$-r_i = \frac{1}{V_o(1 + \epsilon_i x_i)} \frac{d[N_{io}(1 - x_i)]}{dt} = \frac{1}{V_o(1 + \epsilon_i x_i)} N_{io} \frac{dx_i}{dt} \quad [3.20]$$

o bien:

$$-r_i = \frac{C_{io}}{1 + \epsilon_i x_i} \frac{dx_i}{dt} \quad [3.21]$$

3.1.2 OBTENCIÓN EMPÍRICA DE LA ECUACIÓN CINÉTICA

El análisis de los datos experimentales obtenidos para determinar la ecuación cinética y sus parámetros (orden de reacción y coeficiente cinético) puede abordarse siguiendo dos métodos diferentes:

! Método integral

Consiste en presuponer o postular una ecuación cinética e integrar esta ecuación diferencial para obtener una relación entre la concentración y el tiempo. Esta relación teórica se compara con la representación de los datos experimentales de concentración frente al tiempo. Si la ecuación cinética propuesta ajusta a los datos, se considera satisfactoria la ecuación cinética postulada y se obtienen sus parámetros a partir de los datos experimentales; si no ajusta, será necesario postular una nueva ecuación cinética y repetir el proceso.

Este método es fácil de aplicar y está recomendado cuando se ensayan ecuaciones cinéticas sencillas o cuando los datos están muy dispersos, pero permite ensayar sólo la ecuación cinética elegida. Se recomienda utilizarlo como método de partida en el análisis cinético.

! Método diferencial

Consiste en diferenciar directamente los datos experimentales de concentración frente al tiempo, lo que permite obtener la velocidad de reacción. Se postula a continuación una ecuación cinética y se calculan los valores de la velocidad de reacción. La comparación de ambos

resultados permitirá determinar la bondad de su ajuste y, en su caso, determinar el coeficiente cinético. Si el ajuste es pobre, será necesario postular una nueva ecuación cinética y repetir el proceso.

Este método requiere mayor cantidad de datos y exactitud de los mismos debido a la complejidad de obtener la velocidad de reacción, y es útil para cinéticas complicadas, ya que puede emplearse para deducir o desarrollar una ecuación cinética que directamente se ajuste a los datos.

3.2 MÉTODO INTEGRAL DE ANÁLISIS DE DATOS

Este método implica siempre el ensayo de una ecuación cinética particular supuesta. Esta ecuación diferencial se integra y se comparan los datos de concentración calculados en función del tiempo con los datos experimentales concentración-tiempo. Si el ajuste no es satisfactorio, se sugiere y ensaya otra ecuación cinética.

La ecuación cinética para la desaparición del reactivo **A** será de la forma siguiente:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = f(k, C) \quad [3.22]$$

dado que, como se ha estudiado anteriormente, **k** sólo es función de la temperatura, resulta que, a temperatura constante:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k f(C) \quad [3.23]$$

Si bien pueden utilizarse ambas ecuaciones, el método resulta más sencillo empleando la ecuación [3.23]. El procedimiento que se sigue para los sistemas de volumen constante puede resumirse en los siguientes pasos:

1) Se separan variables en la ecuación [3.23], resultando:

$$-\frac{dC_A}{f(C)} = k dt \quad [3.24]$$

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

2) Se integra la ecuación [3.24] analítica o gráficamente para dar:

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)} = k \int_0^t dt = kt \quad [3.25]$$

3) Para la ecuación cinética ensayada, la representación del primer miembro de la ecuación [3.25] frente al tiempo conduciría a una recta teórica de pendiente k .

4) A partir de los datos experimentales se calculan los valores numéricos de la integral de la ecuación [3.25] y se representan frente al tiempo.

5) 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.

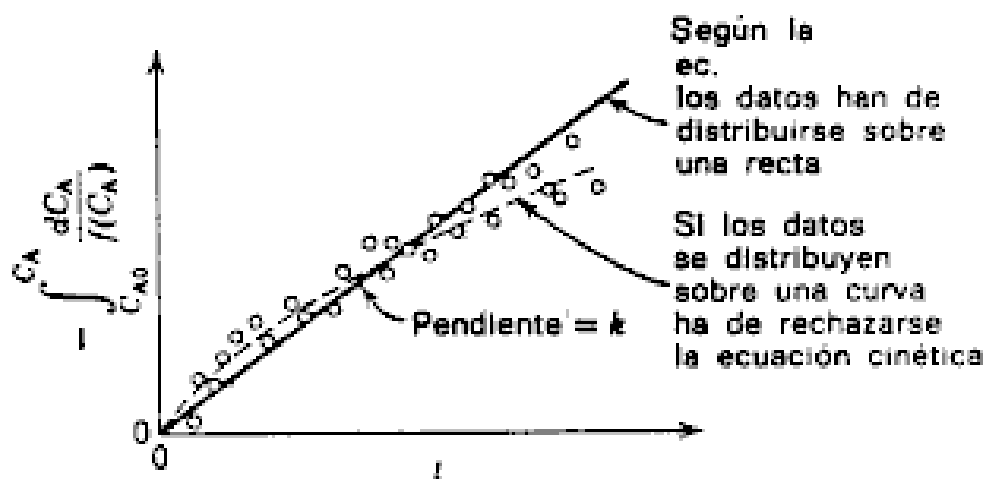


Figura 3.1: Ensayo de una ecuación cinética por el método integral.

Si el sistema es de volumen variable, y se acepta su dependencia lineal con la conversión [3.18], podrá ponerse para la velocidad de desaparición del reactivo A:

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{C_{Ao}}{1 + \epsilon_A x_A} \frac{dx_A}{dt} \quad [3.26]$$

Por integración de esta ecuación se obtiene:

$$C_{Ao} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 + \epsilon_A x_A)(-r_A)} = t \quad [3.27]$$

En esta ecuación se sustituye el valor de $(-r_A)$ correspondiente a la ecuación cinética a ensayar y se procede igual que en el caso de volumen constante, pudiéndose llegar a idénticas conclusiones.

3.2.1 ENSAYO DE CINÉTICAS A VOLUMEN CONSTANTE

El método integral es especialmente adecuado para ajustar ecuaciones cinéticas sencillas. A continuación se estudian diversos casos.

3.2.1.1 CINÉTICA IRREVERSIBLE DE ORDEN CERO

Considérese la reacción:



para la que se desea ensayar la ecuación cinética de orden cero, es decir, aquélla en la que la velocidad de reacción es independiente de la concentración de las sustancias presentes, es decir:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k \quad k \left[\frac{\text{mol}}{\text{l s}} \right] \quad [3.29]$$

Separando variables e integrando:

$$-\int_{C_{Ao}}^{C_A} dC_A = k \int_0^t dt \quad [3.30]$$

o sea,

$$C_{Ao} - C_A = kt \quad [3.31]$$

Utilizando conversiones:

$$x_A = \frac{k}{C_{Ao}} t \quad [3.32]$$

Representando el primer miembro de las ecuaciones [3.31] ó [3.32] frente al tiempo se obtendrían sendas rectas que pasan por el origen, y cuyas pendientes permitirían obtener **k**.

Las reacciones de orden cero son poco frecuentes en sistema homogéneos y generalmente sólo son de este orden para concentraciones altas; si la concentración desciende suficientemente, suele encontrarse que la velocidad de reacción depende de la concentración, en cuyo caso el orden es superior a cero. Estas reacciones suelen ser aquéllas cuya velocidad está determinada por algún factor diferente de la concentración de los reactivos, por lo que muchas veces puede ser importante definir la velocidad de tal manera que esté incluido dicho factor.

3.2.1.2 CINÉTICA IRREVERSIBLE DE PRIMER ORDEN

Considérese la reacción:



para la que se desea ensayar la ecuación cinética del tipo:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A \quad k [s^{-1}] \quad [3.34]$$

Separando variables e integrando, resulta:

$$-\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \int_0^t dt \quad [3.35]$$

o sea:

$$\ln \frac{C_{Ao}}{C_A} = k t \quad [3.36]$$

Utilizando conversiones:

$$\ln \frac{1}{1 - x_A} = k t \quad [3.37]$$

Representando el primer miembro de las ecuaciones [3.36] ó [3.37] frente al tiempo se obtendrían sendas rectas con pendiente **k** que pasan por el origen.

Obsérvese que este caso sólo es aplicable a reacciones monomoleculares y no es válido para reacciones bimoleculares o superiores cuyo orden total, suma de los órdenes parciales respecto a cada componente, fuera la unidad.

3.2.1.3 CINÉTICA IRREVERSIBLE DE SEGUNDO ORDEN

Considérese la reacción:



para la que se desea ensayar la ecuación cinética del tipo:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_B \quad k \left[\frac{l}{mol \ s} \right] \quad [3.39]$$

Utilizando conversiones para mayor sencillez del desarrollo:

$$-r_A = C_{Ao} \frac{dx_A}{dt} = k (C_{Ao} - C_{Ao}x_A)(C_{Bo} - C_{Bo}x_B) \quad [3.40]$$

Teniendo en cuenta que las cantidades de **A** y **B** que han reaccionado en cualquier momento son iguales, es decir:

$$C_{Ao} - C_A = C_{Bo} - C_B \quad [3.41]$$

o bien:

$$C_{Ao}x_A = C_{Bo}x_B \quad [3.42]$$

la ecuación [3.40] se puede poner de la forma:

$$-r_A = C_{Ao} \frac{dx_A}{dt} = k (C_{Ao} - C_{Ao}x_A)(C_{Bo} - C_{Ao}x_A) \quad [3.43]$$

o bien, definiendo la relación molar de los reactivos, **M**, de la forma:

$$M = \frac{C_{Bo}}{C_{Ao}} \quad [3.44]$$

la ecuación [3.43] queda:

$$-r_A = C_{Ao} \frac{dx_A}{dt} = k C_{Ao}^2 (1 - x_A)(M - x_A) \quad [3.45]$$

Por separación de variables e integración, resulta:

$$\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)(M - x_A)} = C_{Ao} k \int_0^t dt \quad [3.46]$$

Después de descomponer en fracciones simples:

$$\frac{1}{M - 1} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)} - \frac{1}{M - 1} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(M - x_A)} = C_{Ao} k t \quad [3.47]$$

La integración permite obtener:

$$\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)} = (M - 1) C_{Ao} k t \quad [3.48]$$

o bien, expresada en concentraciones:

$$\ln \frac{C_B}{M C_A} = (M - 1) C_{A0} k t \quad [3.49]$$

Representando el primer miembro de las ecuaciones [3.48] ó [3.49] frente al tiempo, se obtendrían sendas rectas que pasan por el origen y cuyas pendientes permitirían obtener **k**.

Las ecuaciones obtenidas para esta cinética permiten realizar las siguientes consideraciones:

1) Si C_{B0} fuese mucho mayor que C_{A0} , C_B permanecería en un valor aproximadamente constante e igual al inicial. En este caso, la ecuación [3.39] se convertiría en:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_{B0} = k' C_A \quad [3.50]$$

siendo:

$$k' = k C_{B0} \quad [3.51]$$

ecuación que representa la variación de la concentración con el tiempo de una cinética irreversible de primer orden. Se dice entonces que la cinética es de “pseudo-primer orden”, que integrada resulta:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k' t \quad [3.52]$$

Cuando esto sucede con ecuaciones de órdenes superiores se habla de cinéticas de “pseudo-orden”.

2) Si los reactivos se introdujesen en proporciones estequiométricas, es decir, $C_{A0} = C_{B0}$, o bien $M = 1$, las ecuaciones [3.48] y [3.49] quedarían indeterminadas. Esta dificultad puede evitarse utilizando una ecuación cinética de partida diferente y resolviéndola para este caso particular, que puede considerarse asociado a una reacción del tipo:



Ello implica ensayar la ecuación:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2 \quad [3.54]$$

que una vez integrada resulta:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k t \quad [3.55]$$

o bien, utilizando conversiones:

$$\frac{x_A}{1 - x_A} = C_{A0} k t \quad [3.56]$$

Representando el primer miembro de las ecuaciones [3.55] ó [3.56] frente al tiempo se obtendrían sendas rectas que pasan por el origen y cuyas pendientes permitirían obtener **k** para el caso de que los reactivos se introdujesen en proporciones estequiométricas.

3) Si la estequiometría de la reacción de segundo orden no fuese la considerada, es decir, si la reacción no fuese elemental. con lo que no coincidiría el orden con la molecularidad, las curvas concentración - tiempo obtenidas serían diferentes.

Así, si se considera una reacción no elemental:



que fuese de primer orden respecto a cada uno de los reactivos, la ecuación cinética de partida sería la misma [3.39]:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_B \quad [3.58]$$

Sin embargo, ahora las cantidades de **A** y **B** que han reaccionado en cualquier momento serían:

$$C_{Ao} - C_A = \frac{1}{2} (C_{Bo} - C_B) \quad [3.59]$$

o bien:

$$2 C_{Ao} x_A = C_{Bo} x_B \quad [3.60]$$

Utilizando la relación molar entre reactivos [3.44] puede ponerse ahora la ecuación cinética de la forma:

$$-r_A = C_{Ao} \frac{dx_A}{dt} = k C_{Ao}^2 (1 - x_A)(M - 2x_A) \quad [3.61]$$

cuya integración conduce a:

$$\ln \frac{M - 2x_A}{M(1 - x_A)} = (M - 2) C_{Ao} k t \quad [3.62]$$

o bien, en forma de concentraciones:

$$\ln \frac{C_B}{C_{Bo}} \frac{C_{Ao}}{C_A} = (M - 2) C_{Ao} k t \quad [3.63]$$

ecuaciones que producirían sendas rectas, representando sus primeros miembros frente al tiempo.

Al igual que sucedía con las reacciones elementales, las ecuaciones [3.62] y [3.63] quedarían indeterminadas para **M** = 2, es decir, si los reactivos se introdujesen en proporciones estequiométricas. En tal caso, haciendo **M** = 2 en la ecuación [3.61] se obtendría:

$$-r_A = C_{Ao} \frac{dx_A}{dt} = 2 k C_{Ao}^2 (1 - x_A)^2 \quad [3.64]$$

cuya integración conduciría a:

$$\frac{x_A}{1 - x_A} = 2 C_{Ao} k t \quad [3.65]$$

o bien, en forma de concentraciones:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{Ao}} = 2 k t \quad [3.66]$$

Ecuaciones que también producirían sendas rectas, representando sus primeros miembros frente al tiempo.

3.2.1.4 CINÉTICA IRREVERSIBLE DE ORDEN INDIVIDUAL n

Considérese la reacción no elemental:



Cuando no se conoce el mecanismo de reacción, puede intentar ajustarse los datos ensayando una ecuación de orden n para el reactivo, de la forma:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n \quad [3.68]$$

Manteniendo por facilidad la variable concentración y operando:

$$-\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^n} = k t \quad [3.69]$$

que integrada resulta, para $n \neq 1$:

$$C_A^{1-n} - C_{Ao}^{1-n} = (n - 1) k t \quad [3.70]$$

o bien, utilizando conversiones:

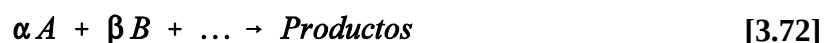
$$(1 - x_A)^{1-n} = 1 + C_{A0}^{n-1} (n-1) k t \quad [3.71]$$

Para poder representar esta ecuación y ajustarla a los datos experimentales es necesario presuponer un orden de reacción, **n**. Para este valor supuesto se representa el primer miembro de la ecuación [3.70] frente al tiempo y se observa el ajuste de los datos experimentales. Si es satisfactorio, el orden supuesto es correcto y se puede calcular **k**. Si no lo es, será necesario suponer otro valor de **n** y repetir el procedimiento.

Obsérvese que la ecuación [3.70] presenta algunas características matemáticas que no justifican los aspectos físicos de una reacción. Así, para **n** > 1, la reacción no podría completarse en un tiempo finito, mientras que para **n** < 1 se obtendrían valores negativos de la concentración. Esto es debido a que la ecuación cinética de partida no responde a un mecanismo de reacción, sino sólo es un planteamiento matemático. Por tanto, la ecuación cinética podría reproducir el comportamiento en un cierto intervalo de condiciones, pero no habría de satisfacerse necesariamente en otros.

3.2.1.5 CINÉTICA IRREVERSIBLE DE ORDEN GLOBAL **n**

Considérese la reacción no elemental:



Cuando no se tiene una información más detallada sobre la reacción, puede intentarse ajustar los datos ensayando una ecuación cinética general del tipo:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^a C_B^b \dots \quad [3.73]$$

Si los reactivos están presentes en relación estequiométrica, esta relación permanece constante durante toda la reacción, por lo que en cualquier momento se cumple que:

$$\begin{aligned} \frac{C_B}{C_A} &= \frac{\beta}{\alpha} \\ \dots &= \dots \\ \dots &= \dots \end{aligned} \quad [3.74]$$

y, por tanto:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^a \left(\frac{\beta}{\alpha} C_A \right)^b \dots \quad [3.75]$$

o bien:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k \left(\frac{\beta}{\alpha} \right)^b \dots C_A^{a+b+\dots} \quad [3.76]$$

Agrupando las constantes en una nueva constante, k' , y teniendo en cuenta que la suma de los órdenes individuales es el orden total, n , se tendrá:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k' C_A^n \quad [3.77]$$

La integración de esta ecuación para $n \neq 1$ resulta en:

$$C_A^{1-n} - C_{Ao}^{1-n} = k' (n - 1) t \quad [3.78]$$

Como se desconoce el orden n de la reacción, sería necesario presuponer uno cualquiera y buscar el correspondiente ajuste de los datos. No obstante, puede emplearse una técnica para evitar el tanteo que consiste en definir el "**período medio de reacción**", $t_{1/2}$, como el tiempo necesario para que la concentración de los reactivos descienda a la mitad de su valor inicial, es decir, cuando:

$$(C_A)_{t_{1/2}} = \frac{C_{Ao}}{2} \quad [3.79]$$

por lo que la ecuación [3.78] puede ponerse de la forma:

$$\left(\frac{C_{Ao}}{2} \right)^{1-n} - C_{Ao}^{1-n} = k' (n - 1) t_{1/2} \quad [3.80]$$

de donde:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k' (n - 1)} C_{Ao}^{1-n} \quad [3.81]$$

o bien, tomando logaritmos:

$$\log t_{1/2} = \log \frac{2^{n-1} - 1}{k' (n - 1)} + (1 - n) \log C_{Ao} \quad [3.82]$$

De esta forma, realizando una serie de experimentos a diferentes concentraciones iniciales, se pueden obtener una serie de datos de $t_{1/2}$, que representados en escala logarítmica frente a la concentración inicial, se ajustarían a una recta de pendiente $(1 - n)$ si la reacción transcurriese de acuerdo con la ecuación cinética propuesta.

Esta técnica puede extenderse a cualquier período de tiempo, $t_{1/m}$, pero no puede ser utilizada para aquellas reacciones en que resulte imposible mantener las relaciones estequiométricas.

3.2.1.6 CINÉTICA REVERSIBLE DE PRIMER ORDEN

Considérese la reacción:



cuya constante de equilibrio, K , si la reacción es elemental, coincide con:

$$K = \frac{k_1}{k_2} \quad [3.84]$$

La ecuación cinética que se plantea para esta reacción tiene la forma:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R \quad [3.85]$$

o bien, utilizando conversiones y definiendo la relación molar de las sustancias, **M**:

$$M = \frac{C_{Ro}}{C_{Ao}} \quad [3.86]$$

tendrá la forma:

$$C_{Ao} \frac{dx_A}{dt} = k_1 (C_{Ao} - C_{Ao} x_A) - k_2 (C_{Ao} M + C_{Ao} x_A) \quad [3.87]$$

Ahora bien, como en el equilibrio la velocidad neta de descomposición de **A** ha de ser nula, pueden ponerse concentraciones y conversiones en las condiciones de equilibrio:

$$\left[r_A \right]_{neta} = 0 = k_1 C_{Ae} - k_2 C_{Re} \quad [3.88]$$

de donde:

$$0 = k_1 (C_{Ao} - C_{Ao} x_{Ae}) - k_2 (C_{Ao} M + C_{Ao} x_{Ae}) \quad [3.89]$$

luego:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{Re}}{C_{Ae}} = \frac{M + x_{Ae}}{1 - x_{Ae}} \quad [3.90]$$

Así pues, sustituyendo [3.90] en [3.87], la ecuación cinética en función de la conversión de equilibrio tendrá la forma:

$$\frac{dx_A}{dt} = \frac{k_1 (M + 1)}{M + x_{Ae}} (x_{Ae} - x_A) \quad [3.91]$$

Separando variables e integrando:

$$\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{x_A - x_{Ae}} = \frac{k_1(M + 1)}{M + x_{Ae}} \int_0^t dt \quad [3.92]$$

se obtendrá:

$$-\ln \left(1 - \frac{x_A}{x_{Ae}} \right) = \frac{M + 1}{M + x_{Ae}} k_1 t \quad [3.93]$$

o bien, en función de las concentraciones:

$$-\ln \frac{C_A - C_{Ae}}{C_{Ao} - C_{Ae}} = \frac{M + 1}{M + x_{Ae}} k_1 t \quad [3.94]$$

Representando el primer miembro de las ecuaciones [3.93] ó [3.94] frente al tiempo, se obtendría, caso de ser adecuada la ecuación cinética propuesta, un correcto ajuste sobre una recta de los datos experimentales, de cuya pendiente podría obtenerse k_1 y, conocida la constante de equilibrio, calcularse k_2 .

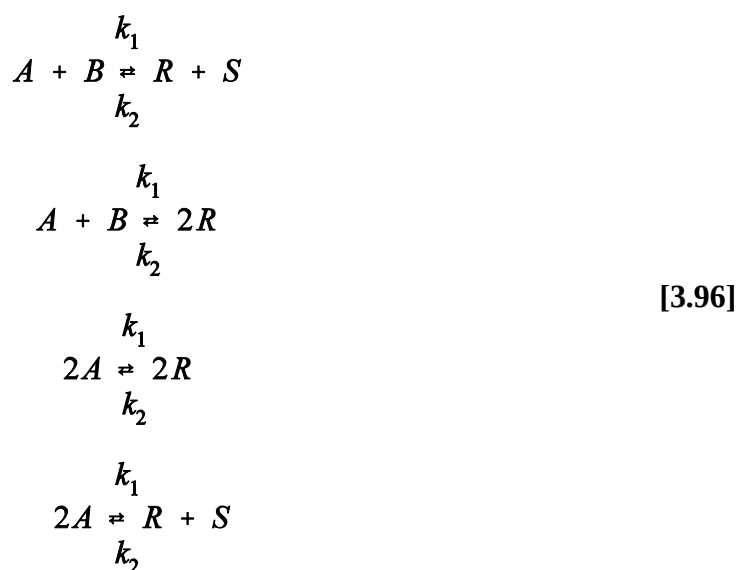
Comparando las expresiones obtenidas, [3.93] y [3.94] con las correspondientes obtenidas para la cinética de primer orden irreversible, [3.37] y [3.36], puede afirmarse que las reacciones reversibles pueden considerarse como irreversibles, si la concentración se mide en $(C_A - C_{Ae})$, es decir, la concentración en exceso sobre la de equilibrio. Ello implica asimismo medir la conversión como la fracción del valor máximo alcanzable (conversión de equilibrio).

En consecuencia, puede observarse que la reacción irreversible es un caso especial de una reacción reversible, en el que se cumple que:

$$C_{Ae} = 0 \quad x_{Ae} = 1 \quad K = \infty \quad [3.95]$$

3.2.1.7 CINÉTICA REVERSIBLE DE SEGUNDO ORDEN

Considérese cualquiera de las siguientes reacciones elementales:



Si se imponen las restricciones de que inicialmente las concentraciones de los reactivos son iguales y de que no existen productos:

$$\begin{array}{l}
 C_{Ao} = C_{Bo} \\
 C_{Ro} = 0 \\
 C_{So} = 0
 \end{array}
 \quad [3.97]$$

y se tiene en cuenta que las cantidades que han reaccionado en cualquier momento son iguales, la constante de equilibrio en función de la conversión puede ponerse en todos los casos como:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{x_{Ae}}{1 - x_{Ae}} \right)^2
 \quad [3.98]$$

y, asimismo, la ecuación cinética:

$$\frac{dx_A}{dt} = k_1 C_{Ao} (1 - x_A)^2 - k_1 C_{Ao} \left(\frac{1 - x_{Ae}}{x_{Ae}} \right)^2 x_A^2
 \quad [3.99]$$

Operando para separar variables puede obtenerse:

$$\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{\left(\frac{2x_{Ae} - 1}{x_{Ae}^2} \right) x_A^2 - 2x_A + 1} = k_1 C_{Ao} \int_0^t dt \quad [3.100]$$

o bien:

$$\frac{x_{Ae}^2}{2x_{Ae} - 1} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(x_A - x_{Ae}) \left(x_A - \frac{x_{Ae}}{2x_{Ae} - 1} \right)} = k_1 C_{Ao} \int_0^t dt \quad [3.101]$$

Descomponiendo en fracciones simples el primer miembro:

$$\frac{x_{Ae}^2}{2(x_{Ae} - 1)} \left[\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(x_A - x_{Ae})} + \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{\left(x_A - \frac{x_{Ae}}{2x_{Ae} - 1} \right)} \right] = k_1 C_{Ao} \int_0^t dt \quad [3.102]$$

Integrando, se obtiene el resultado:

$$\ln \frac{x_{Ae} - (2x_{Ae} - 1) x_A}{x_{Ae} - x_A} = 2 C_{Ao} k_1 \left(\frac{1}{x_{Ae}} - 1 \right) t \quad [3.103]$$

Representando el primer miembro de esta ecuación frente al tiempo se obtendría, caso de ser adecuada la ecuación cinética propuesta, un correcto ajuste de los datos experimentales sobre una recta, de cuya pendiente podría obtenerse k_1 , y, conocida la constante de equilibrio, podría calcularse k_2 .

3.2.1.8 CINÉTICA DE ORDEN VARIABLE

En la búsqueda de una ecuación cinética puede darse el caso de que los datos se ajusten bien a un orden de reacción para concentraciones elevadas de reactivo (comienzo de la reacción), y a otro orden de reacción para concentraciones bajas (final de la reacción). Se considerará la reacción:



en el caso de que durante el transcurso de la reacción su orden aumente y en el caso de que su orden disminuya; en ambos casos, el orden bajo será 0 y el orden alto será 1. Este desarrollo también podría generalizarse a otros cambios de orden cualesquiera, por ejemplo de orden 1 a orden 2, si la ecuación cinética fuese:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A^2}{1 + k_2 C_A} \quad [3.105]$$

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

Si se postula la ecuación cinética:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A} \quad [3.106]$$

se puede observar que para valores altos de C_A , $k_2 C_A \gg 1$, y la reacción es de orden cero:

$$(-r_A)_{C_{alta}} = -\frac{dC_A}{dt} \approx \frac{k_1}{k_2} = k' \quad [3.107]$$

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

$$(-r_A)_{C_{baja}} = -\frac{dC_A}{dt} \approx k_1 C_A \quad [3.108]$$

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

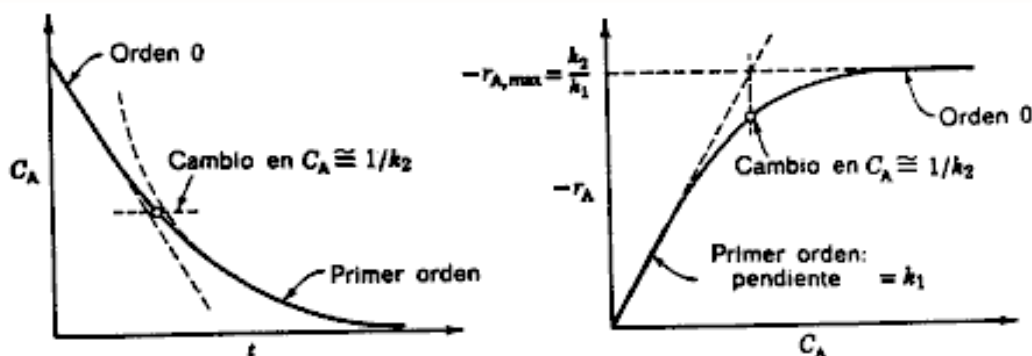


Figura 3.2: Comportamiento de una reacción de orden variable creciente.

Si se aplica el método integral a la ecuación [3.106] resulta:

$$-\int_0^{C_A} \left(\frac{1}{C_A} + k_2 \right) dC_A = k_1 t \quad [3.109]$$

cuya forma integrada es:

$$\frac{\ln \frac{C_{Ao}}{C_A}}{C_{Ao} - C_A} = -k_2 + \frac{k_1}{C_{Ao} - C_A} t \quad [3.110]$$

Representando el primer miembro de la ecuación [3.110] frente al tiempo se obtendría, en el caso de que la ecuación cinética propuesta fuese correcta, una recta de cuya pendiente podría obtenerse k_1 y de cuya ordenada en el origen se obtendría k_2 .

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

Si se postula la ecuación cinética:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 + k_2 C_A \quad [3.111]$$

se puede observar que para valores altos de C_A , $k_2 \gg k_1$, y la ecuación es de primer orden:

$$(-r_A)_{C_{alta}} = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A \quad [3.112]$$

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

$$(-r_A)_{C_{baja}} = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 \quad [3.113]$$

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

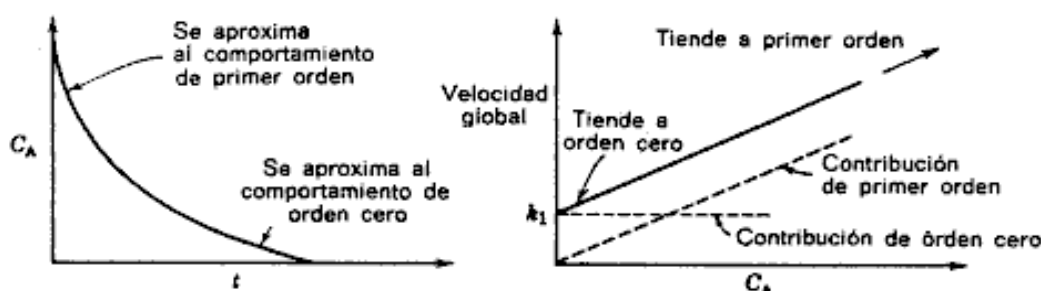


Figura 3.3: Comportamiento de una reacción de orden variable decreciente.

Si se aplica el método integral a la ecuación [3.111] resulta:

$$-\int_0^{C_A} \frac{dC_A}{k_1 + k_2 C_A} = t \quad [3.114]$$

cuya forma integrada es:

$$-\ln \frac{k_1 + k_2 C_A}{k_1 + k_2 C_{Ao}} = k_2 t \quad [3.115]$$

En este caso es necesario obtener previamente los coeficientes cinéticos por integración de las ecuaciones cinéticas parciales [3.112] y [3.113], es decir, representando los datos que conducen a las rectas:

$$\ln \frac{C_{Ao}}{C_A} = k_2 t \quad [3.116]$$

y

$$C_{Ao} - C_A = k_1 t \quad [3.117]$$

Una vez obtenidas k_1 y k_2 se comprueba la ecuación completa, ensayando gráficamente la ecuación [3.115].

3.2.2 ENSAYO DE CINÉTICAS A VOLUMEN VARIABLE

El número de ecuaciones cinéticas que pueden integrarse fácilmente para sistemas de volumen variable es pequeño comparado con el de los de volumen constante. A continuación se estudian estos casos.

3.2.2.1 CINÉTICA DE ORDEN CERO

En un sistema de volumen variable (normalmente reacciones en fase gaseosa con variación en el número de moles), la ecuación cinética para una reacción de orden cero tendrá la forma:

$$-r_A = \frac{C_{Ao}}{1 + \epsilon_A x_A} \frac{dx_A}{dt} = k \quad [3.118]$$

Separando variables e integrando, resulta:

$$C_{Ao} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{1 + \epsilon_A x_A} = k t \quad [3.119]$$

o sea:

$$\frac{C_{Ao}}{\epsilon_A} \ln (1 + \epsilon_A x_A) = k t \quad [3.120]$$

o bien, teniendo en cuenta la dependencia lineal del volumen con la conversión:

$$\frac{C_{Ao}}{\epsilon_A} \ln \frac{V}{V_o} = k t \quad [3.121]$$

Representando el primer miembro frente al tiempo se obtendría una recta, cuya pendiente permitiría obtener el coeficiente cinético.

3.2.2.2 CINÉTICA DE PRIMER ORDEN

En un sistema de volumen variable, la ecuación cinética para una reacción de primer orden tendrá la forma:

$$-r_A = \frac{C_{Ao}}{1 + \epsilon_A x_A} \frac{dx_A}{dt} = k C_A \quad [3.122]$$

Teniendo en cuenta que:

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{Ao} (1 - x_A)}{V_o (1 + \epsilon_A x_A)} = C_{Ao} \frac{1 - x_A}{1 + \epsilon_A x_A} \quad [3.123]$$

la ecuación [3.122] puede ponerse en unidades de conversión:

$$\frac{dx_A}{dt} = (1 - x_A) k \quad [3.124]$$

Separando variables e integrando, resulta:

$$\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{1 - x_A} = k t \quad [3.125]$$

o sea:

$$\ln \frac{1}{1 - x_A} = k t \quad [3.126]$$

o bien, teniendo en cuenta la dependencia lineal del volumen con la conversión:

$$-\ln \left(1 - \frac{V - V_o}{\epsilon_A V_o} \right) = k t \quad [3.127]$$

Representando el primer miembro frente al tiempo se obtendría una recta, cuya pendiente permitiría obtener el coeficiente cinético.

3.2.2.3 CINÉTICA DE SEGUNDO ORDEN

En un sistema de volumen variable, la ecuación cinética para una reacción de segundo orden tendrá la forma:

$$-r_A = \frac{C_{Ao}}{1 + \epsilon_A x_A} \frac{dx_A}{dt} = k C_A^2 \quad [3.128]$$

Teniendo en cuenta que:

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{Ao} (1 - x_A)}{V_o (1 + \epsilon_A x_A)} = C_{Ao} \frac{1 - x_A}{1 + \epsilon_A x_A} \quad [3.129]$$

la ecuación [3.128] puede ponerse en unidades de conversión:

$$\int_0^{x_A} \frac{1 + \epsilon_A x_A}{(1 - x_A)^2} dx_A = C_{Ao} k t \quad [3.130]$$

Descomponiendo en fracciones simples e integrando resulta:

$$-\epsilon_A \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{1 - x_A} + (1 + \epsilon_A) \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)^2} = C_{Ao} k t \quad [3.131]$$

o sea:

$$\epsilon_A \ln (1 - x_A) + (1 + \epsilon_A) \frac{x_A}{1 - x_A} = C_{Ao} k t \quad [3.132]$$

o bien, teniendo en cuenta la dependencia lineal del volumen con la conversión:

$$\epsilon_A \ln \left(1 - \frac{V - V_o}{\epsilon_A V_o} \right) + \frac{(1 + \epsilon_A) (V - V_o)}{\epsilon_A V_o - (V - V_o)} = C_{Ao} k t \quad [3.133]$$

Representando el primer miembro frente al tiempo, se obtendría una recta, cuya pendiente permitiría obtener el coeficiente cinético.

3.3 MÉTODO DIFERENCIAL DE ANÁLISIS DE DATOS

Este método implica emplear directamente la ecuación cinética a ensayar, por lo que hay que determinar la velocidad de reacción a partir de los datos experimentales, es decir, dC_i/dt ó $C_{i0} dx_i/dt$, numérica o gráficamente, y comparar estos resultados con los valores de la velocidad que resultan de aplicar la ecuación cinética elegida para el ensayo. Si se opera con sistemas de volumen variable, será necesario sustituir dC_i/dt por $-C_{i0} dx_i/(1 + \epsilon_A x_i)dt$.

En este caso puede planificarse la experimentación para simplificar el modelo cinético que se desea ensayar, es decir, puede evaluarse la ecuación cinética completa o bien evaluarse separadamente varias partes de una ecuación cinética, que posteriormente se combinan para obtener la expresión completa.

3.3.1 ANÁLISIS DE LA ECUACIÓN CINÉTICA COMPLETA

Se utiliza esta técnica para ensayar ecuaciones cinéticas del tipo:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k f(C) \quad [3.134]$$

y, de forma general, se siguen los siguientes pasos:

1. Se supone un mecanismo y a partir de él 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 para distintos valores de la concentración tomados a intervalos regulares; estas pendientes, $(dC_A/dt)_i$, son las velocidades de reacción para las concentraciones consideradas.
5. Se evalúa $f(C)$ para cada concentración considerada.
6. Se representa $-dC_A/dt$ frente a $f(C)$; si se obtiene una recta que pasa por el origen, la ecuación cinética ensayada está de acuerdo con los datos y la pendiente de la recta permitirá obtener el coeficiente cinético; en caso contrario, habrá que ensayar otra ecuación cinética, es decir, otra $f(C)$.

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

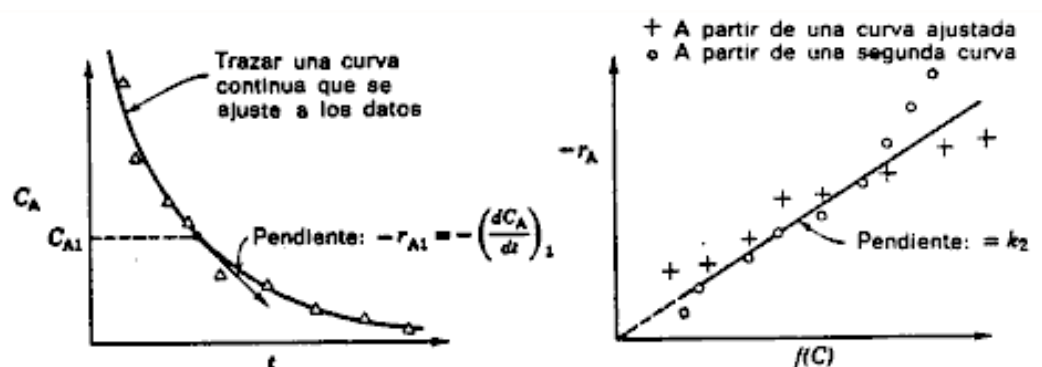


Figura 3.4: Análisis de la ecuación cinética completa por el método diferencial.

Esta técnica incluso puede extenderse para ensayar ecuaciones cinéticas con órdenes superiores a la unidad, es decir, del tipo:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^a \quad [3.135]$$

En este caso, tomando logaritmos a la ecuación [3.135] se obtiene:

$$\log \left(-\frac{dC_A}{dt} \right) = \log k + a \log C_A \quad [3.136]$$

Es decir, si se realiza una representación doble logarítmica de la velocidad frente a la concentración y se obtiene una recta, su pendiente daría el orden de reacción, su ordenada en el

origen el coeficiente cinético y la ecuación cinética ensayada estaría de acuerdo con los datos experimentales.

Obsérvese que con algunas otras ecuaciones cinéticas sencillas, el empleo de un tratamiento matemático puede llevar a una expresión adecuada para la comparación entre los datos experimentales y el modelo cinético propuesto. Se trata de aprovechar las propiedades de la línea recta, intentando linealizar las ecuaciones cinéticas que se ensayen.

Una alternativa al procedimiento general de determinación de pendientes a lo largo de la curva de los datos cinéticos, lo constituye el “**método de las velocidades iniciales**”, que consiste en hacer una serie de experiencias cinéticas para diferentes concentraciones de la alimentación, extrapolando cada una de ellas hasta las condiciones iniciales para hallar la velocidad inicial de reacción.

Así, para ensayar la ecuación cinética [3.135] puede partirse de diferentes valores de C_{A0} , y el procedimiento a seguir se halla esquematizado en la **Figura 3.5**.

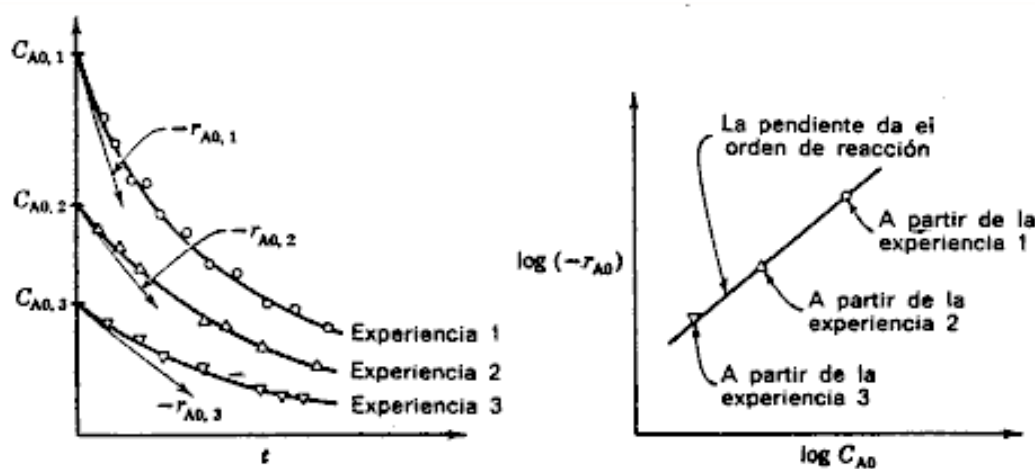


Figura 3.5: Método de las velocidades iniciales para ensayar una ecuación cinética de orden a .

A veces el orden de reacción obtenido por este método difiere del obtenido por el método general. Esto constituye una indicación segura de que se trata de una cinética compleja, en la que los productos influyen sobre la velocidad de tal modo, que el efecto neto es un orden observado que difiere del orden verdadero. Por tanto, una comparación de los órdenes obtenidos por ambos métodos mencionados es una valiosa fuente de información acerca de cómo transcurre realmente la reacción.

3.3.2 ANÁLISIS PARCIAL DE LA ECUACIÓN CINÉTICA

Se utiliza esta técnica para ensayar ecuaciones cinéticas del tipo:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = f(k, C^n) \quad [3.137]$$

y se intenta programar la experimentación de tal forma que puedan obtenerse varias partes de la ecuación cinética a partir de diferentes experimentos. Cada una de estas partes se tratará siguiendo los pasos indicados para el análisis de la ecuación cinética completa.

El “**método de desmenuzamiento**” consiste en efectuar experiencias cinéticas en ausencia de ciertos componentes de la reacción, con objeto de simplificar una ecuación cinética compleja.

Así, si se desea estudiar la reacción no elemental:



ensayando la ecuación cinética:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A - k_2 C_R}{1 + k_3 C_R} \quad [3.139]$$

se puede realizar una experiencia cinética partiendo del reactivo **A** puro y concluirla antes de que las concentraciones de **R** y **S** sean apreciables, lo que permite simplificar la ecuación cinética [3.139] para dar:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad [3.140]$$

De los datos obtenidos podrá obtenerse fácilmente k_1 .

Si ahora se realiza otra experiencia cinética partiendo de **R** y **S** puros y concluyéndola antes de que la concentración de **A** sea apreciable, la ecuación cinética [3.139] puede simplificarse en este caso a:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_R}{dt} = -\frac{k_2 C_R}{1 + k_3 C_R} \quad [3.141]$$

ecuación que puede ser linealizada de la forma:

$$\frac{1}{-\frac{dC_R}{dt}} = \frac{1 + k_3 C_R}{k_2 C_R} = \left(\frac{1}{k_2} \right) \frac{1}{C_R} + \frac{k_3}{k_2} \quad [3.142]$$

y permitiría obtener una recta de pendiente $1/k_2$ y ordenada en el origen k_3/k_2 , representando para el producto **R** el inverso de la velocidad frente al inverso de la concentración, si la ecuación cinética ensayada fuese correcta.

El “**método de los componentes en exceso**” consiste en efectuar experiencias cinéticas en presencia de un gran exceso de todos los componentes, excepto el que se examina, con objeto de poder calcular órdenes de reacción individuales.

Así, si se desea estudiar la reacción no elemental:



ensayando la ecuación cinética:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^a C_B^b \quad [3.144]$$

se puede realizar una experiencia cinética manteniendo un gran exceso de reactivo **B**. De esta forma, la concentración de **B** sería prácticamente constante e igual a su concentración inicial. C_{B0} , y la ecuación [3.144] se reduciría a:

$$-\frac{dC_A}{dt} = (k C_{B0}^b) C_A^a = k' C_A^a \quad [3.145]$$

pudiendo obtenerse el orden **a** mediante una representación doble logarítmica de la velocidad frente a la concentración de **A**:

$$\log \left(-\frac{dC_A}{dt} \right) = \log k' + a \log C_A \quad [3.146]$$

Si se sigue el mismo procedimiento con el otro reactivo, podrá determinarse asimismo el otro orden individual de reacción, siempre que la ecuación cinética propuesta sea correcta.

BIBLIOGRAFÍA

- * **Boudart, M.**; “Cinética de procesos químicos”, Editorial Alhambra, Madrid (1974).
- * **Levenspiel, O.**; “Ingeniería de las reacciones químicas”, Editorial Reverté, S.A., Barcelona (1974).
- * **Smith, J.M.**; “Ingeniería de la cinética química”, 5ª imp., Compañía Editorial Continental, S.A., México (1973).
- * **Universidad Nacional de Educación a Distancia**; “Química Técnica. Unidad Didáctica 3: Ingeniería de la reacción química”, Ministerio de Educación y Ciencia, Madrid (1976).

TEMA 4:

CINÉTICA HOMOGÉNEA.

REACCIONES MÚLTIPLES Y

CATALIZADAS

ÍNDICE

4.1 CINÉTICA DE REACCIONES MÚLTIPLES	1
4.1.1 REACCIONES IRREVERSIBLES EN PARALELO	2
4.1.2 REACCIONES IRREVERSIBLES EN SERIE	5
4.1.3 REACCIONES REVERSIBLES EN SERIE O EN PARALELO	9
4.1.4 REACCIONES IRREVERSIBLES EN SERIE-PARALELO	12
4.2 CINÉTICA DE REACCIONES CATALIZADAS	19
4.2.1 REACCIONES IRREVERSIBLES CATALIZADAS	19
4.2.2 REACCIONES IRREVERSIBLES AUTOCATALÍTICAS	21

4.1 CINÉTICA DE REACCIONES MÚLTIPLES

Muchas veces una reacción se efectúa siguiendo diferentes esquemas, que necesitan de más de una ecuación cinética para describir su comportamiento. Se habla entonces de “**reacciones múltiples**”. Las reacciones múltiples son de tipos muy variados, pero todos sus esquemas pueden considerarse como combinación de dos tipos fundamentales:

! Reacciones en **paralelo** (competitivas), del tipo:



! Reacciones en **serie** (consecutivas), del tipo:



Como estos dos tipos fundamentales de reacciones son las piezas básicas de sistemas de reacciones más complicados (serie-paralelo), será necesario estudiarlas en primer lugar y determinar sus características. Como se verá, no se trata sólo de un problema cinético de determinación de la velocidad global de un componente a partir de las velocidades de las reacciones simples en las que interviene, sino también de un problema de “**distribución de productos**” (eliminando la variable tiempo), es decir, de conocer la cantidad de un producto en relación con la de los demás. En cualquier caso, y para simplificar los desarrollos, se considerará que todos los sistemas en estudio están a presión, volumen y temperatura constantes.

En la caracterización de las reacciones múltiples es conveniente definir las siguientes magnitudes, referidas al producto que se considera como “deseado” (**R**):

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

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

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

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

siendo C_{Ao} , C_{Ro} las concentraciones iniciales y C_{Af} , C_{Rf} las concentraciones finales (después de transcurrido un tiempo t). El rendimiento global será, evidentemente, el valor medio de todos los rendimientos instantáneos.

- ! **Selectividad** de un producto respecto a otro: relación entre las velocidades de aparición del producto deseado y del no deseado:

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

Obsérvese que la selectividad relaciona los rendimientos instantáneos de los productos R y S:

$$\frac{\phi_R}{\phi_S} = \frac{\frac{dC_R}{-dC_A}}{\frac{dC_S}{-dC_A}} = \frac{dC_R}{dC_S} = S_R \quad [4.6]$$

4.1.1 REACCIONES IRREVERSIBLES EN PARALELO

Considérense las reacciones en paralelo:



con las ecuaciones cinéticas correspondientes:

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

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

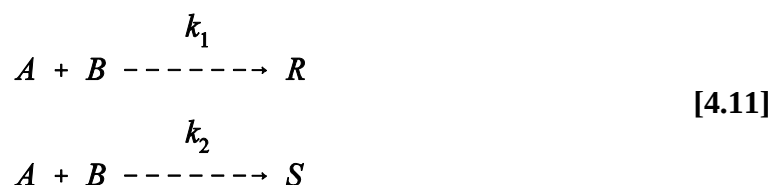
Si se analiza la distribución de productos tomando como base la selectividad del producto deseado, **R**:

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

Si el sistema está a temperatura constante, la única variable controlable para obtener la máxima selectividad será C_A , cuya influencia dependerá de los órdenes de ambas reacciones:

- ! Si $n > m$ (la reacción deseada tiene mayor orden), será conveniente utilizar concentraciones altas de reactivo, puesto que así aumenta S_R .
- ! Si $n < m$ (la reacción deseada tiene menor orden), será conveniente utilizar concentraciones bajas de reactivo, puesto que así aumenta S_R .
- ! Si $n = m$ (ambas reacciones del mismo orden), la selectividad es independiente de la concentración de reactivo y la obtención de **R** es un problema puramente cinético.

Para reacciones en paralelo con más de un reactivo, el razonamiento es análogo. Así, considérese las reacciones en paralelo:



con las ecuaciones cinéticas correspondientes:

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

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

En este caso, la selectividad del producto deseado, **R**, vendría dada por:

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

La selectividad estaría influida de nuevo por los órdenes de reacción:

- ! Si $n > m$ y $n' > m'$ (la reacción deseada tiene mayores órdenes individuales), será conveniente utilizar concentraciones altas de ambos reactivos, lo que se consigue añadiendo al reactor ambos reactivos simultánea e instantáneamente en el momento inicial (**Figura 4.1 {a}**).
- ! Si $n < m$ y $n' < m'$ (la reacción deseada tiene menores órdenes individuales), será conveniente utilizar concentraciones bajas de ambos reactivos, lo que se consigue 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), sería conveniente utilizar concentraciones altas de **A** pero bajas de **B**, lo que se consigue cargando el reactor inicialmente con el reactivo **A** y añadiendo después lentamente el reactivo **B** (**Figura 4.1 {c}**). El razonamiento contrario se haría 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), la selectividad es independiente de la concentración de reactivos y la obtención de **R** sólo será un problema cinético.

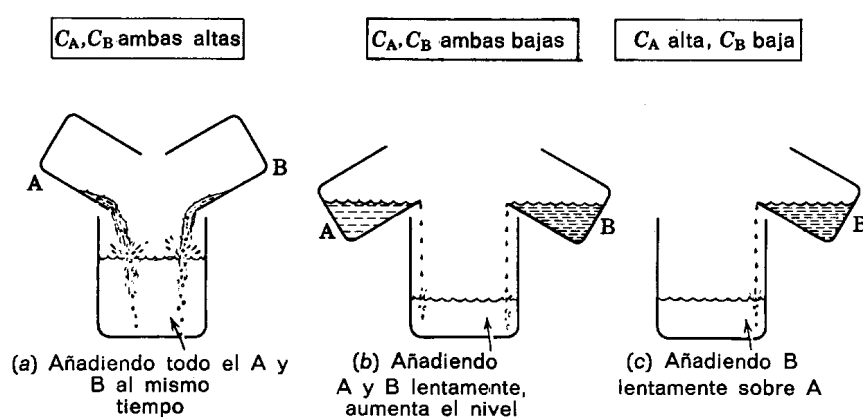


Figura 4.1: Tipos de contacto para reacciones en paralelo.

4.1.2 REACCIONES IRREVERSIBLES EN SERIE

Considérese la reacción en serie:



con ambas etapas de primer orden para facilitar el estudio. Las ecuaciones cinéticas serán, pues:

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

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

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

Si las reacciones son irreversibles, y no existe inicialmente **R** ni **S**, las concentraciones serán:

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

La integración de la ecuación [4.16] resulta:

$$\ln \frac{C_{Ao}}{C_A} = k_1 t \quad [4.20]$$

o bien:

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

y, por tanto, puede ponerse la ecuación [4.17] como:

$$\frac{dC_R}{dt} + k_2 C_R = k_1 C_{Ao} e^{-k_1 t} \quad [4.22]$$

ecuación diferencial lineal de primer orden, cuya solución para las condiciones iniciales [4.19] es:

$$\frac{C_R}{C_{Ao}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) \quad [4.23]$$

Teniendo en cuenta que no hay variación en el número de total de moles, la estequiometría de la reacción relaciona las concentraciones de los reactivos por:

$$C_{Ao} = C_A + C_R + C_S \quad [4.24]$$

Si en esta ecuación se sustituyen las expresiones [4.21] y [4.23] puede obtenerse la variación de la concentración de **S**:

$$\frac{C_S}{C_{Ao}} = 1 + \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \quad [4.25]$$

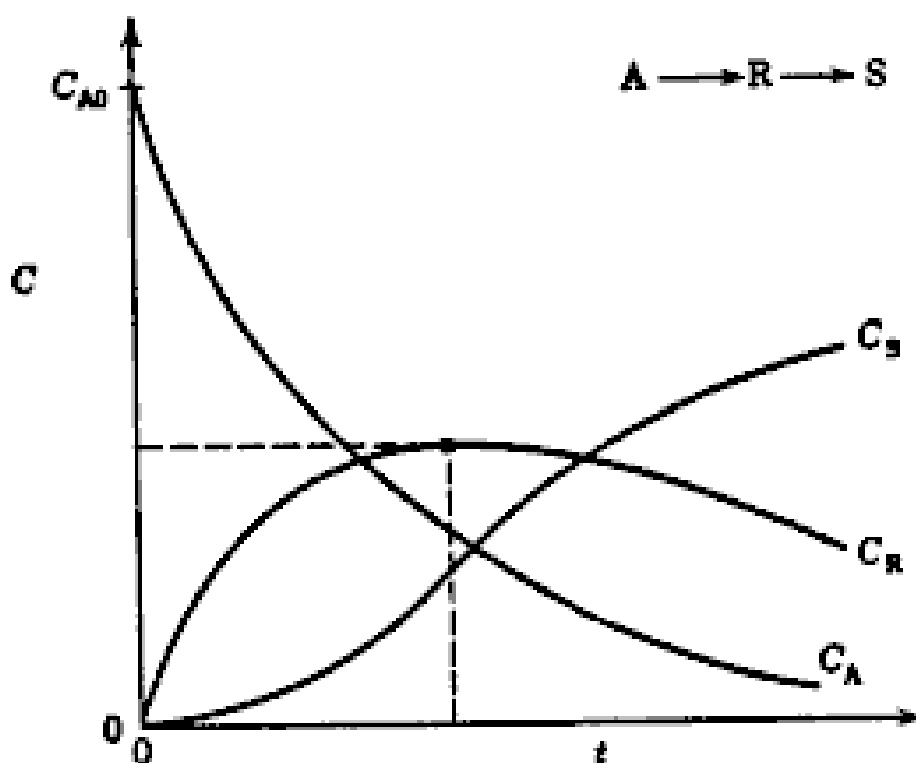


Figura 4.2: Curvas características para reacciones irreversibles en serie.

La representación gráfica de las ecuaciones [4.21], [4.23] y [4.25] (Figura 4.2) muestra que la concentración del producto deseado **R** pasa por un máximo, por lo que interesará conocer el tiempo a que dicho máximo se produce. En efecto, derivando respecto al tiempo la ecuación [4.23] e igualando a cero el resultado, es decir:

$$-k_1 e^{-k_1 t_{\max}} + k_2 e^{-k_2 t_{\max}} = 0 \quad [4.26]$$

se tendrá:

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} \quad [4.27]$$

tiempo al cual se produce simultáneamente el máximo de velocidad de formación del producto no deseado, S, ya que puede obtenerse [4.27] haciendo:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dC_S}{dt} \right) = 0 \quad [4.28]$$

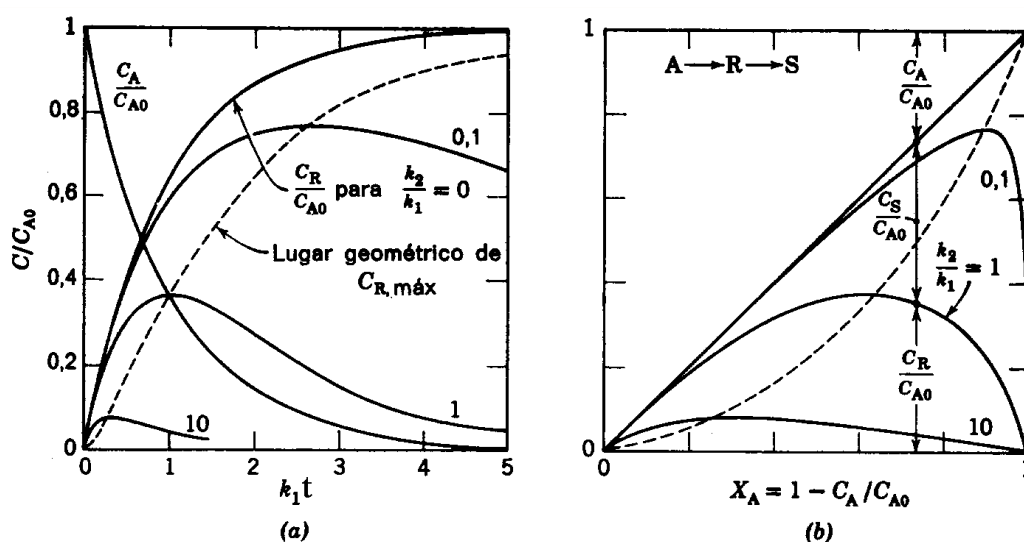


Figura 4.3: Distribución de productos para reacciones en serie.

Si se sustituye la ecuación [4.27] en la [4.23], puede calcularse el valor máximo de C_R :

$$\left(\frac{C_R}{C_{A0}} \right)_{\max} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \quad [4.29]$$

Por tanto, las curvas concentración-tiempo del producto deseado **R** están regidas por la relación entre los coeficientes cinéticos de ambas etapas de la reacción en serie. Este comportamiento se muestra en la **Figura 4.3**, donde se representan, por un lado, las curvas concentración-tiempo de **R** para diversos valores de k_2/k_1 y por otro, la relación entre la concentración de todos los componentes de la reacción (independiente del tiempo). Cuanto menor es la relación k_2/k_1 , mayor es la concentración del producto deseado.

4.1.3 REACCIONES REVERSIBLES EN SERIE O EN PARALELO

La resolución de las ecuaciones para las reacciones reversibles, tanto en serie como en paralelo, es muy compleja, aún para el caso de reacciones de primer orden, por lo que sólo se indicarán las características generales para algunos casos típicos.

Así, para las reacciones reversibles de primer orden en serie:



se muestran varios casos de curvas concentración-tiempo en la **Figura 4.4**, donde se observa que en algún caso, no necesariamente el producto deseado **R** presenta siempre una concentración máxima.

Por otro lado, para las reacciones reversibles de primer orden en paralelo:



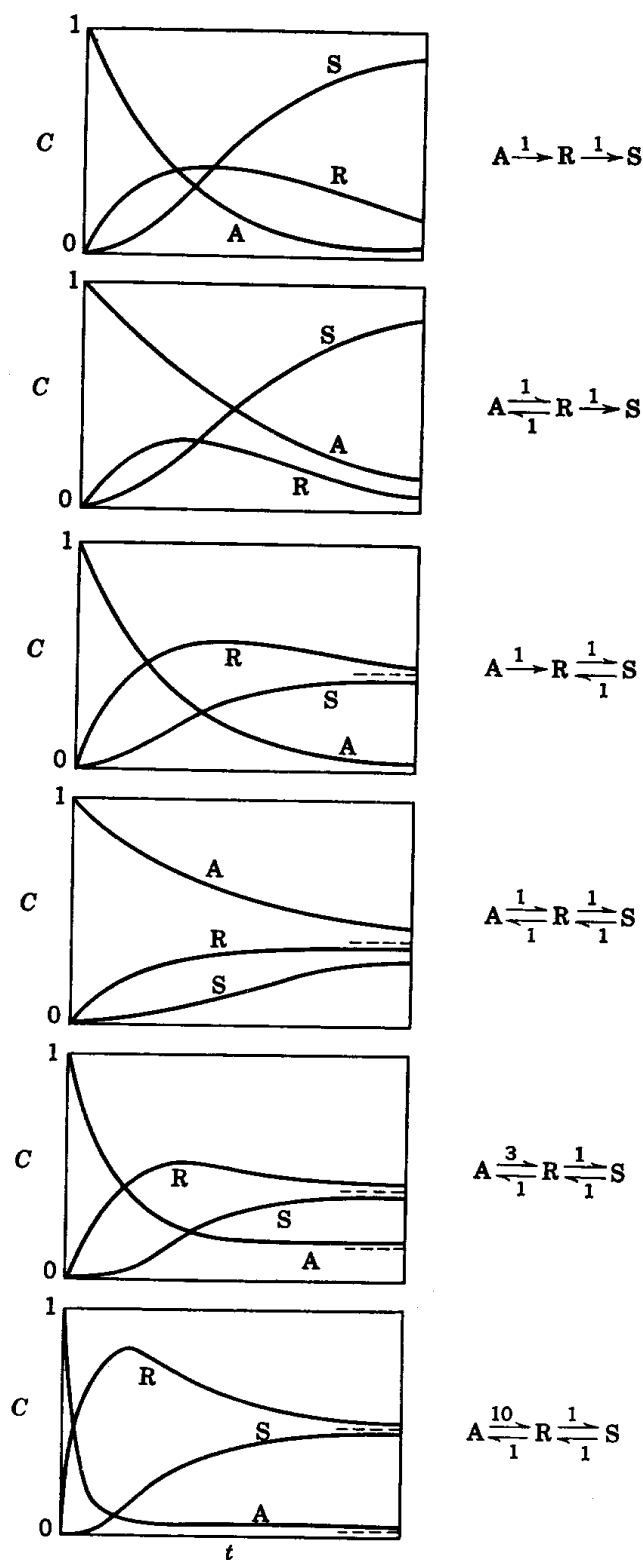


Figura 4.5: Curvas concentración-tiempo para reacciones reversibles en serie.

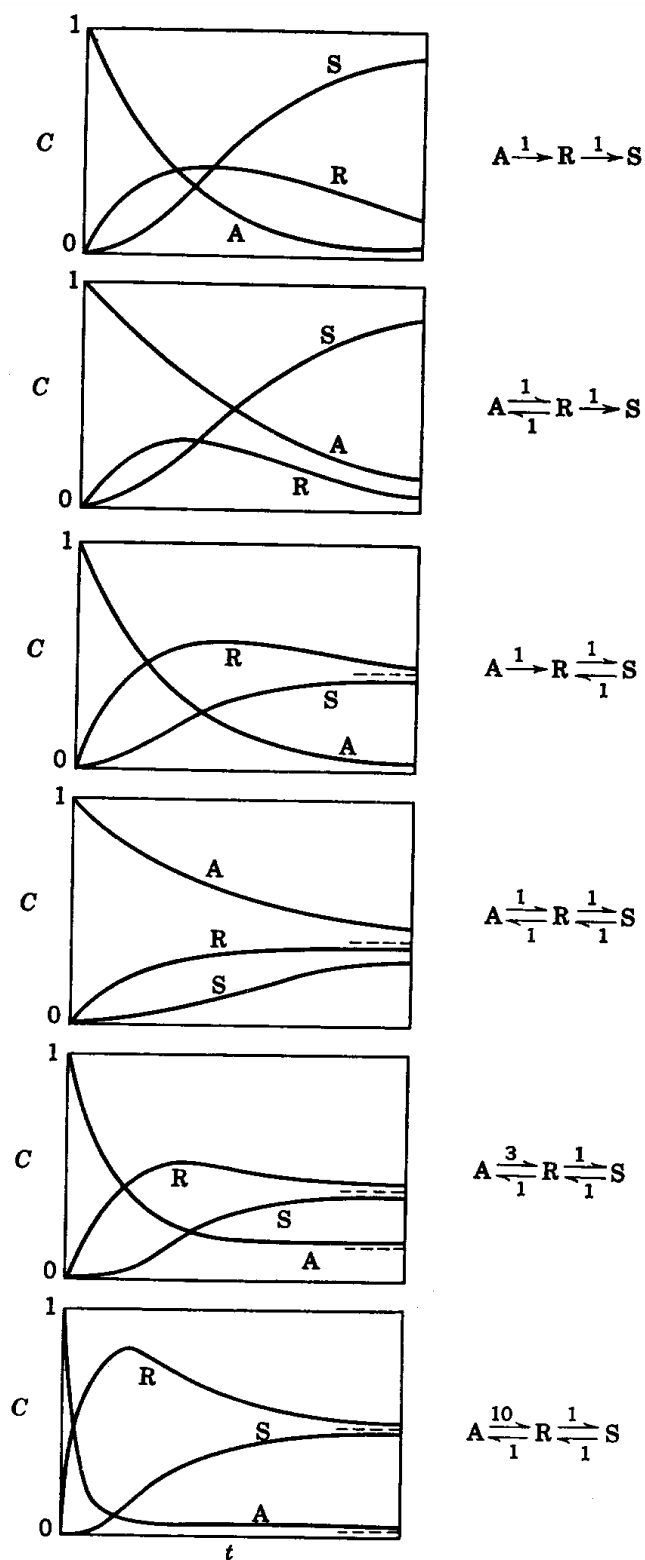


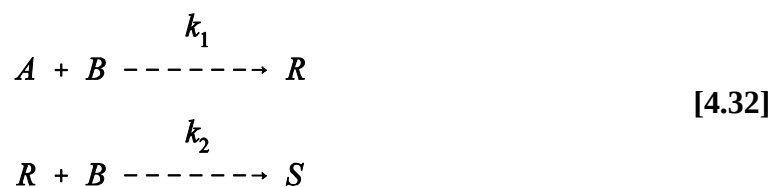
Figura 4.5: Curvas concentración-tiempo para reacciones reversibles en serie.

se muestran varios casos de curvas concentración-tiempo en la **Figura 4.5**, donde se observa que el producto deseado **R** puede presentar máximos de concentración típicos del producto intermedio de las reacciones irreversibles en serie, aunque se trate de reacciones en paralelo.

Comparando ambas figuras puede deducirse que muchas de las curvas tienen formas parecidas, lo que hace difícil seleccionar el mecanismo de reacción correcto por medio de la experimentación, sobre todo si los datos están dispersos. Probablemente la mejor forma de distinguir entre las reacciones en serie y en paralelo es el examen de los datos de velocidades iniciales. Para las reacciones en serie, la curva concentración-tiempo para el producto no deseado, **S**, tiene una pendiente nula, mientras que ésto no sucede en las reacciones en paralelo.

4.1.4 REACCIONES IRREVERSIBLES EN SERIE-PARALELO

Las reacciones serie-paralelo son aquellas reacciones múltiples que transcurren por etapas en serie y por etapas en paralelo, constituyendo una generalización de las reacciones múltiples estudiadas hasta ahora. El modelo más sencillo viene representado por las ecuaciones:



cuyas ecuaciones cinéticas, suponiendo cinéticas de primer orden respecto a cada uno de los reactivos, pueden plantearse de la forma:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B \quad [4.33]$$

$$-r_B = -\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A C_B + k_2 C_R C_B \quad [4.34]$$

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

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R C_B \quad [4.36]$$

Antes de obtener las expresiones para la concentración de productos en función del tiempo, conviene realizar un 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:

Cuando se añade **A**, se produce una pequeña cantidad de **R** y, como se encuentra en presencia de un gran exceso de **B**, reaccionará para formar **S**. Es decir, nunca estarán presentes **A** y **R** en cantidades apreciables y la mezcla se irá enriqueciendo progresivamente en **S** y empobreciendo en **B**, hasta llegar a contener solamente **S**. El transcurso de esta operación se representa en la **Figura 4.6**

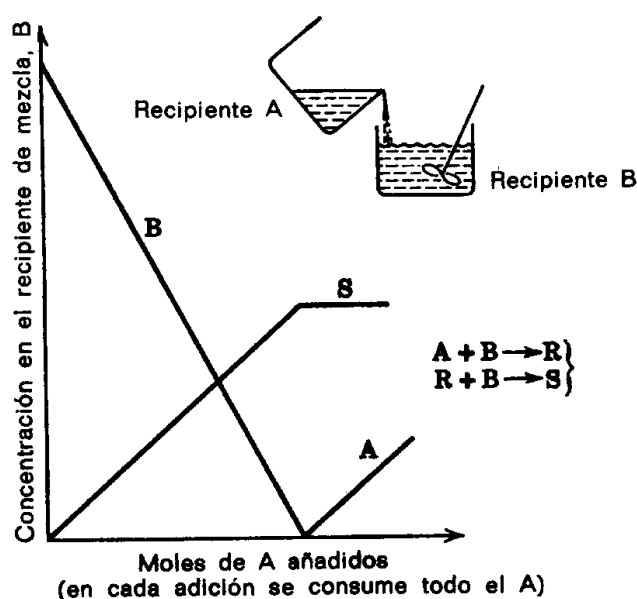


Figura 4.6: Distribución de productos en reacciones serie-paralelo. **A** sobre **B**.

! Método 2: **Adición lenta de B sobre A:**

Cuando se añade **B**, se produce una pequeña cantidad de **R**, pero éste no puede reaccionar inicialmente, porque no hay **B** en la mezcla. A medida que se sigue añadiendo **B**, tanto **A** como **R** reaccionarán con el **B** añadido, y como **A** está en gran exceso, reaccionará con la mayor parte de **B** produciendo más **R**. Cuando la concentración de **R** sea lo bastante elevada como para que reaccione con el **B** añadido en la misma proporción en que lo hace **A**, se producirá un máximo de concentración de **R**, que luego disminuye. Finalmente, después de la adición de dos moles de **B** por cada mol de **A**, se obtiene una disolución que contiene sólo **S**. El transcurso de esta operación se representa en la **Figura 4.7**.

! Método 3: **Mezcla simultánea y rápida de A y B:**

Inicialmente, la cantidad de **R** formada ha de competir con el gran exceso de **A** para reaccionar con **B** y, por tanto, la producción de **S** está en desventaja frente a la producción de **R**, por lo que se dan las mismas condiciones que para el método anterior, obteniéndose el mismo tipo de curva de distribución de productos. Este comportamiento se presenta asimismo en la **Figura 4.7**.

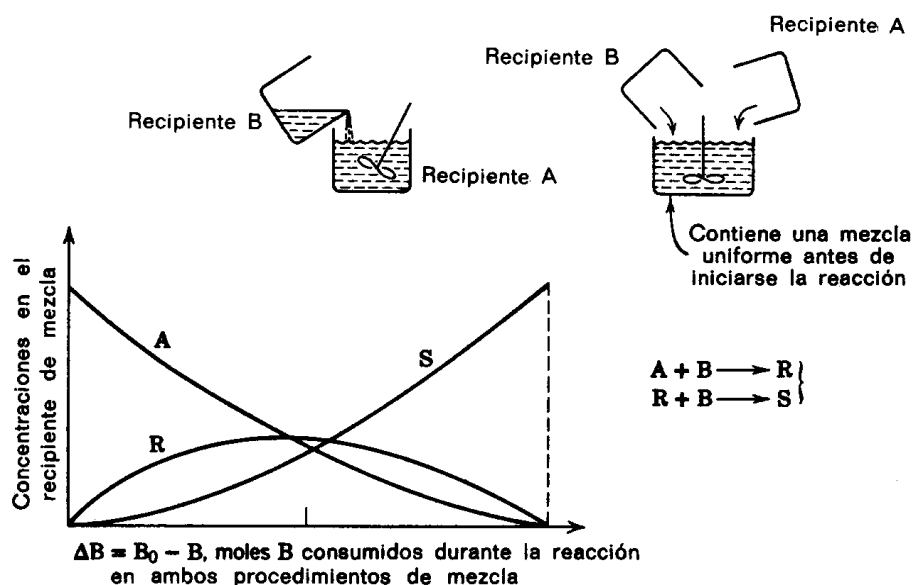
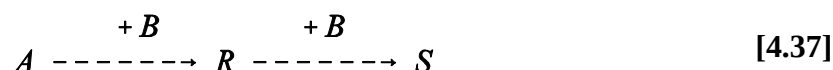


Figura 4.7: Distribución de productos en reacciones serie-paralelo. **B** sobre **A** y **A+B**.

Como puede concluirse del análisis cualitativo realizado, la distribución de productos es completamente diferente según la forma de contacto de los reactivos. Así, cuando la

concentración de **A** se mantiene uniforme, entonces se forma **R**; sin embargo, cuando se encuentra en cantidades muy pequeñas, no se forma **R**, pero sí **S**. Este comportamiento es típico de las reacciones en serie, por lo que, respecto a **A**, **R** y **S**, se pueden considerar las reacciones [4.32] como:



Por otro lado, la concentración de **B** (tanto si es alta como si es baja) no afecta a la marcha de la reacción ni a la distribución de los productos. Este comportamiento es típico de las reacciones en paralelo cuando son del mismo orden, por lo que, respecto a **B**, se pueden considerar las reacciones [4.32] como:



A partir de estas consideraciones puede afirmarse que 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. Es decir, para las reacciones estudiadas, cuando **R** es el producto deseado, el mejor modo de poner en contacto **A** y **B** es manteniendo uniforme la concentración de **A**, mientras que es indiferente el modo de añadir **B**.

Aunque el análisis cualitativo realizado es de gran interés, es esencial disponer de una relación cuantitativa de la distribución de productos, que se obtiene, en general, a partir del cociente entre dos ecuaciones cinéticas, lo que permite eliminar la variable tiempo.

Así, dividiendo las ecuaciones [4.35] y [4.33] se obtiene la ecuación diferencial lineal de primer orden:

$$\frac{r_R}{-r_A} = \frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_B}{k_1 C_A C_B} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \frac{C_R}{C_A} \quad [4.39]$$

que se integrará con las condiciones límites:

$$C_A = C_{Ao} \quad C_R = C_{Ro} = 0 \quad [4.40]$$

Realizando el cambio de variables:

$$z = \frac{C_R}{C_A} \quad [4.41]$$

con lo que:

$$dC_R = z dC_A + C_A dz \quad [4.42]$$

la ecuación [4.39] podrá ponerse de la forma:

$$-C_A \frac{dz}{dC_A} = 1 + \left(1 - \frac{k_2}{k_1}\right) z \quad [4.43]$$

Integrando para $k_2 \dots k_1$:

$$\int_0^z \frac{dz}{1 + \left(1 - \frac{k_2}{k_1}\right) z} = \int_{C_{Ao}}^{C_A} -\frac{dC_A}{C_A} \quad [4.44]$$

es decir:

$$\ln \frac{C_{Ao}}{C_A} = \frac{1}{1 - \frac{k_2}{k_1}} \ln \left[1 + \left(1 - \frac{k_2}{k_1}\right) z \right] \quad [4.45]$$

Deshaciendo el cambio de variables y operando:

$$\frac{C_R}{C_{Ao}} = \frac{1}{1 - \frac{k_2}{k_1}} \left[\left(\frac{C_A}{C_{Ao}} \right)^{\frac{k_2}{k_1}} - \frac{C_A}{C_{Ao}} \right] \quad [k_2 \neq k_1] \quad [4.46]$$

Por otro lado, integrando [4.43] para $k_2 = k_1$:

$$\int_0^z dz = \int_{C_{Ao}}^{C_A} - \frac{dC_A}{C_A} \quad [4.47]$$

es decir:

$$\ln \frac{C_{Ao}}{C_A} = z \quad [4.48]$$

Deshaciendo el cambio de variables y operando:

$$\frac{C_R}{C_{Ao}} = \frac{C_A}{C_{Ao}} \ln \frac{C_{Ao}}{C_A} \quad [k_2 = k_1] \quad [4.49]$$

Para calcular las concentraciones de los otros componentes en cualquier instante, se realizan sendos balances de materia de **A** y de **B**:

$$C_{Ao} = C_A + C_R + C_S \quad [4.50]$$

$$C_{Bo} = C_B + C_R + 2 C_S \quad [4.51]$$

De [4.50] se obtiene:

$$\frac{C_S}{C_{Ao}} = 1 - \frac{C_A}{C_{Ao}} - \frac{C_R}{C_{Ao}} = x_A - \frac{C_R}{C_{Ao}} \quad [4.52]$$

y de [4.51]:

$$\frac{C_B}{C_{Ao}} = \frac{C_B}{C_{Ao}} - \frac{C_R}{C_{Ao}} - 2 \frac{C_S}{C_{Ao}} \quad [4.53]$$

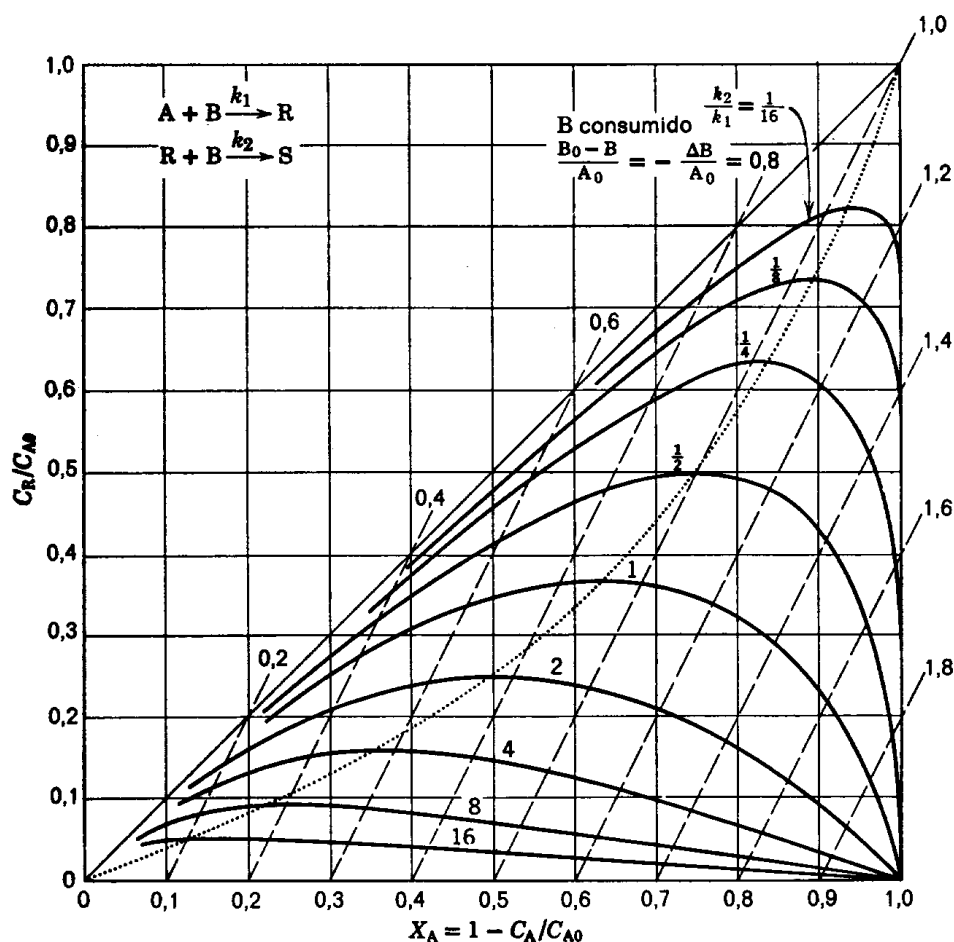


Figura 4.8: Distribución de productos en para reacciones serie-paralelo.

La **Figura 4.8** muestra la distribución de productos como curvas independientes del tiempo. Estas curvas se construyen a partir de las ecuaciones [4.46] y [4.49], tomando k_2/k_1 como parámetro. También están trazadas las rectas que representan la concentración de **B** consumida y que se obtienen a partir de la ecuación [4.53], de donde:

$$\frac{C_R}{C_{Ao}} = \frac{C_{Bo} - C_B}{C_{Ao}} - 2 \frac{C_S}{C_{Ao}} \quad [4.54]$$

y sustituyendo C_s obtenido de [4.52]:

$$\frac{C_R}{C_{Ao}} = \frac{C_{Bo} - C_B}{C_{Ao}} - 2 x_A + 2 \frac{C_R}{C_{Ao}} \quad [4.55]$$

de donde:

$$\frac{C_R}{C_{Ao}} = 2 x_A - \frac{C_{Bo} - C_B}{C_{Ao}} \quad [4.56]$$

que, como se puede ver, son rectas paralelas de pendiente 2 para cada valor de C_B consumido.

4.2 CINÉTICA DE REACCIONES CATALIZADAS

Las reacciones catalizadas son aquéllas cuya velocidad está alterada por la presencia, bien de una sustancia que no es reactivo ni producto, o bien por uno de los productos de la reacción (reacciones autocatalíticas). Las reacciones catalizadas pueden ser casos especiales de reacciones múltiples, ya que son susceptibles de ser descritas mediante más de una ecuación cinética. Como el catalizador no forma parte de la estequiometría de la reacción, no es aplicable el concepto de “producto deseado” ni los parámetros con él relacionados (rendimiento, selectividad).

El tratamiento cinético de las reacciones catalizadas puede enfocarse hacia la obtención de los coeficientes cinéticos, tal como se ha llevado a cabo con las reacciones simples estudiadas con anterioridad.

4.2.1 REACCIONES IRREVERSIBLES CATALIZADAS

Considérese el sistema de reacciones:



Se trata de una reacción global catalizada, que transcurre en presencia de un catalizador C, que interviene realmente en la reacción, aunque se recupera íntegramente, por lo que su concentración es invariable con el tiempo. Si se considera que la velocidad de la reacción depende de la concentración del reactivo y del catalizador de la forma:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad [4.58]$$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_C \quad [4.59]$$

La ecuación cinética global para la desaparición del reactivo A será:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A C_C \quad [4.60]$$

Teniendo en cuenta que la concentración del catalizador permanece constante, la ecuación [4.60] puede escribirse:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2 C_C) C_A \quad [4.61]$$

y, por tanto, puede integrarse separando variables:

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} -\frac{dC_A}{dt} = \int_0^t (k_1 + k_2 C_C) dt \quad [4.62]$$

Si se hace:

$$k' = k_1 + k_2 C_C \quad [4.63]$$

resulta:

$$-\ln \frac{C_A}{C_{Ao}} = k' t \quad [4.64]$$

o bien, considerando conversiones:

$$\ln \frac{1}{1 - x_A} = k' t \quad [4.65]$$

donde k' es el coeficiente cinético observado.

La representación del primer miembro de las ecuaciones [4.64] ó [4.65] frente al tiempo permite comprobar el ajuste del modelo propuesto a los datos experimentales y, en su caso obtener el coeficiente cinético observado a partir de la pendiente de la recta.

Para obtener los coeficientes cinéticos k_1 y k_2 hay que recurrir a la propia definición de k' (ecuación [4.63]) que indica que, haciendo una serie de experiencias con diferentes concentraciones de catalizador y representando los coeficientes cinéticos observados frente a la concentración de catalizador, podrá obtenerse k_1 de la ordenada en el origen de la recta resultante y k_2 de su pendiente.

4.2.2 REACCIONES IRREVERSIBLES AUTOCATALÍTICAS

Considérese la reacción:



Este tipo de reacción se denomina “autocatalítica”, ya que uno de los productos actúa como catalizador. La ecuación cinética para esta reacción puede formularse como:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_R \quad [4.67]$$

Como la suma de los moles de **A** y **R** permanece constante a medida que va desapareciendo **A**, puede afirmarse que, en cualquier instante:

$$C_A + C_R = C_{Ao} + C_{Ro} = C_o \quad [4.68]$$

Por consiguiente, la ecuación cinética [4.67] puede ponerse ahora de la forma:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A (C_o - C_A) \quad [4.69]$$

ecuación que reordenada resulta:

$$-\frac{dC_A}{C_A (C_o - C_A)} = k dt \quad [4.70]$$

o bien, descomponiendo en fracciones simples:

$$-\frac{1}{C_o} \left[\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} + \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_o + C_A} \right] = k dt \quad [4.71]$$

La integración de esta expresión resulta en:

$$\ln \frac{C_{Ao} (C_o - C_A)}{C_A (C_o - C_{Ao})} = C_o k t \quad [4.72]$$

o bien:

$$\ln \frac{\frac{C_R}{C_{Ro}}}{\frac{C_A}{C_{Ao}}} = (C_{Ao} + C_{Ro}) k t \quad [4.73]$$

Poniendo esta expresión en función de la conversión de **A** y de la relación molar de los reactivos, **M**:

$$M = \frac{C_{Ro}}{C_{Ao}} \quad [4.74]$$

se obtiene:

$$\ln \frac{M + X_A}{M (1 - X_A)} = C_{A0} (M + 1) k t \quad [4.75]$$

Si la reacción es autocatalítica, los datos experimentales estarían sobre una recta que resulta de representar el primer miembro de [4.73] ó [4.75], en cuyo caso puede obtenerse el coeficiente cinético a partir de la pendiente.

Obsérvese que en una reacción autocatalítica ha de existir inicialmente algo de producto **R** para que transcurra la reacción. Si su concentración es pequeña, la velocidad aumentará a media que se vaya formado **R**. En el extremo opuesto, cuando ha desaparecido prácticamente todo el componente **A**, la velocidad ha de tender a cero. Este comportamiento se indica en la **Figura 4.9**, que muestra que la velocidad varía de forma parabólica, con un máximo que corresponde a concentraciones iguales de **A** y de **R**.

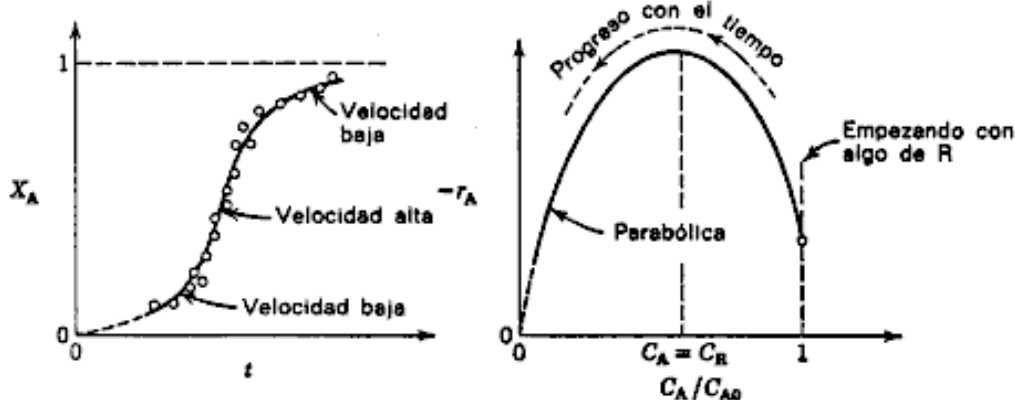


Figura 4.9: Comportamiento de las reacciones autocatalíticas.

En efecto, derivando la ecuación de velocidad ([4.69]) respecto a C_A e igualando a cero:

$$\frac{d}{dC_A} [k C_A (C_o - C_A)] = k (C_o - 2C_A) = 0 \quad [4.76]$$

de donde:

$$C_o = 2 C_A \quad [4.77]$$

y, como según el balance de materia ([4.68]):

$$C_o = C_A + C_R \quad [4.78]$$

se obtiene que el máximo de velocidad se produce a:

$$C_A = C_R \quad [4.79]$$

BIBLIOGRAFÍA

- * **Boudart, M.**; “Cinética de procesos químicos”, Editorial Alhambra, Madrid (1974).
- * **Levenspiel, O.**; “Ingeniería de las reacciones químicas”, Editorial Reverté, S.A., Barcelona (1974).

TEMA 5:

CINÉTICA HETEROGÉNEA.

TRANSFERENCIA DE MATERIA

ÍNDICE

5.1 CARACTERÍSTICAS DE LAS REACCIONES HETEROGÉNEAS	1
5.2 TRANSPORTE DE MATERIA ENTRE FASES	2
5.2.1 TRANSPORTE A TRAVÉS DE LA INTERFASE: EQUILIBRIO ENTRE FASES	2
5.2.2 TRANSPORTE DE MATERIA A TRAVÉS DE UNA FASE	4
5.2.2.1 TEORÍAS SOBRE LOS COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MATERIA	5

5.1 CARACTERÍSTICAS DE LAS REACCIONES HETEROGÉNEAS

Como ya se ha estudiado anteriormente, en las reacciones heterogéneas se requiere más de una fase para que la reacción transcurra del modo que lo hace. Aunque la reacción en sí misma se produzca en una de las fases, si los reactivos proceden de otra fase distinta o los productos son transportados hacia otra fase distinta, el sistema se considera heterogéneo. Asimismo, las reacciones heterogéneas pueden no producirse en el seno de ninguna de las dos fases implicadas, sino en la interfase o límite que separa las fases. Al hallarse implicadas al menos dos fases en el sistema heterogéneo, la velocidad de reacción dependerá del modo de contacto entre las fases además de los factores que influyen en las reacciones homogéneas (concentración y temperatura).

En resumen, las reacciones heterogéneas son siempre más complejas que las homogéneas, sobre todo cuando se aborda el cálculo de reactores, para el que han de tenerse en cuenta otros factores, además de las variables que influyen sobre la cinética.

Las distintas etapas de un proceso heterogéneo pueden tener lugar en paralelo, o lo que es más frecuente, en serie. En el primer caso, la velocidad del proceso global es igual a la suma de las velocidades de cada etapa. Si las etapas son consecutivas, en estado estacionario todas deben transcurrir con igual velocidad, la del proceso en conjunto.

Cuando se han de combinar las velocidades de las distintas etapas, generalmente no se conocen las concentraciones de las sustancias en posiciones intermedias, por lo que se ha de expresar la velocidad en función de la diferencia global de concentraciones. Esto puede llevarse a cabo con facilidad si se produce alguna de las siguientes situaciones:

- ! Si las expresiones cinéticas para todas las etapas del proceso son lineales con respecto a la concentración, se pueden eliminar las concentraciones intermedias por sustitución de unas ecuaciones cinéticas en otras. Si no son lineales todas las relaciones funcionales, se linealiza la expresión de la velocidad no lineal, desarrollándose en serie de Taylor y tomándose sólo los términos lineales, es decir, se aproxima la función $f(C)$ en las proximidades de un valor C_o de la forma:

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

siendo necesario tener en cuenta que la solución será más o menos aproximada, según las condiciones.

- ! Si una de las etapas del proceso es intrínsecamente más lenta que las restantes, por presentar una mayor resistencia, se puede considerar que es la única que influye en la resistencia global. Se dice entonces que ésta es la “**etapa controlante**” de la velocidad y, por tanto la única que influye sobre la misma. También se trata de una aproximación, pero es bastante fiable y, por tanto, muy utilizada.

5.2 TRANSPORTE DE MATERIA ENTRE FASES

En los sistemas heterogéneos, como se ha visto, es obligada la presencia, al menos, de dos fases, lo que implica la existencia de una interfase. Antes de estudiar el proceso heterogéneo global, es decir, el transporte de materia unido a la reacción química, será necesario abordar, de forma sucinta, algunas cuestiones fundamentales relativas a los procesos de transferencia de materia.

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.

5.2.1 TRANSPORTE A TRAVÉS DE LA INTERFASE: EQUILIBRIO ENTRE FASES

En la mayoría de los procesos de transporte a través de una interfase se considera que ésta no opone resistencia al mismo, es decir, en la interfase se alcanza el equilibrio de forma instantánea. Teniendo en cuenta que en la mayoría de los casos de cinética heterogénea una de las fases será siempre un gas, mientras que la otra será un líquido o un sólido, en los estudios que se desarrollarán a continuación sólo se considerarán dos tipos de fenómenos diferentes: absorción y adsorción.

La **absorción** es el transporte de materia entre una fase gaseosa y una fase líquida, basado en la capacidad del líquido para retener cierta cantidad de gas (**solubilidad**). El conocimiento del “**estado de equilibrio**” está basado en la relación entre la presión parcial en el gas de la sustancia

que se transfiere y su concentración molar en el líquido, a presión y temperatura constante, es decir:

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

Si esta relación es lineal, se tendrá:

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

que constituye la expresión de la denominada “**ley de Henry**”, donde:

p_A : presión parcial del soluto **A** en el gas [atm]

C_A : concentración molar del soluto **A** en el líquido [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$]

H_A : constante de Henry [$\text{atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$]

La **adsorción** es el 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. El conocimiento del “**estado de equilibrio**” está basado en la relación entre la fracción de la superficie sólida ocupada por la sustancia adsorbida y su presión parcial en el gas, a temperatura constante.

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

Si esta relación es lineal:

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

que constituye la expresión de la denominada “**isoterma de Langmuir**”, donde:

C_A : moles de adsorbato **A** en el sólido por unidad de masa de sólido

C_v : moles de huecos en el sólido por unidad de masa de sólido

p_A : presión parcial del adsorbato **A** en el gas [atm]

K_A : constante de equilibrio de adsorción [atm^{-1}]

5.2.2 TRANSPORTE DE MATERIA A TRAVÉS DE UNA FASE

Cuando una fase contiene dos o más componentes cuya concentración varía de un punto a otro, se produce un transporte de materia que tiende a igualar las concentraciones. Este fenómeno está asociado con la agitación térmica de las moléculas de tal forma que, en una región donde las moléculas de un tipo están más concentradas, existe una mayor tendencia de las mismas a escapar de dicha región que a quedarse en ella. Se ha encontrado experimentalmente que la velocidad neta de transporte de materia, J_A , o “difusión molecular” de las moléculas de la sustancia **A** en un punto de una fase estacionaria, es proporcional a su gradiente de concentración en ese punto:

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

Esta ecuación se conoce como “ley de Fick” y en ella:

- C_A : concentración del componente que se transfiere o “soluto” [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$]
- J_A : velocidad de transporte de materia, o “densidad de flujo” [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]
- D_A : constante de proporcionalidad a temperatura constante o “difusividad” [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]; propiedad física de una sustancia **A** determinable experimentalmente

Si la fase en la cual se produce el transporte de materia está en movimiento, la ley de Fick se cumple mientras el régimen sea laminar. Cuando el régimen es turbulento, deja de cumplirse y no puede calcularse la velocidad del transporte de materia, r'_A , ya que no es bien conocido el mecanismo por el que se produce el transporte en elementos de fluido en régimen turbulento.

Si además existe una interfase y ésta presenta geometría compleja, la única forma posible de determinar las densidades de flujo de los componentes es mediante ecuaciones empíricas. A tal fin resulta de gran utilidad la introducción del concepto de “**coeficiente de transferencia de materia**” (Figura 5.1).

Así pues, si un componente **A** es transportado entre el seno de una fase gaseosa y una interfase, se establece empíricamente que:

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

siendo:

- r_A' : densidad de flujo de materia [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]
 P_{Ao} : presión parcial del componente **A** en el seno de la fase gaseosa [atm]
 P_{Ai} : presión parcial del componente **A** en la interfase [atm]
 k_g : coeficiente de transferencia de materia individual de la fase gaseosa [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$]

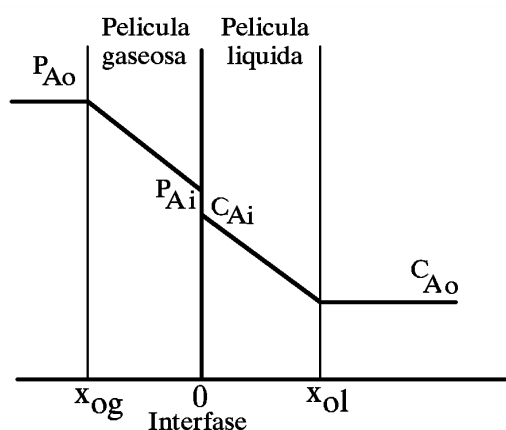


Figura 5.1 Transporte de materia en las fases.

Por otra parte, si un componente **A** es transportado desde la interfase gas-líquido hacia el seno de una fase líquida, se establece empíricamente que:

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

siendo:

- r_A' : densidad de flujo de materia [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]
 C_{Ai} : concentración del componente **A** en la interfase [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$]
 C_{Ao} : concentración del componente **A** en el seno de la fase líquida [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$]
 k_l : coeficiente de transferencia de materia individual de la fase líquida [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]

5.2.2.1 TEORÍAS SOBRE LOS COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MATERIA

Las ecuaciones [5.7] y [5.8] son simplemente las ecuaciones de definición de los coeficientes de transferencia de materia individuales de una fase. Por tanto, la obtención de los coeficientes implica, en principio, su determinación a partir de la medida experimental de densidades de flujo y de gradientes de concentración. Los valores de k_l y k_g se obtienen

experimentalmente en condiciones límites en las que pueden determinarse los valores de las concentraciones en la interfase (por ejemplo, absorción de gases puros o desorción de líquidos puros, respectivamente). Así en la bibliografía se puede encontrar un buen número de ecuaciones empíricas que relacionan estos coeficientes con las variables de las que dependen (propiedades geométricas, caudal, propiedades físicas: densidad, viscosidad, etc.), en forma de módulos adimensionales, tales como los de Reynolds, Smith, etc.

También se han llevado a cabo numerosos estudios tendentes a establecer una teoría que permitiese su interpretación física y, por tanto, su obtención a partir de consideraciones teóricas basadas en constantes conocidas del sistema. Ninguna de estas teorías ha resultado totalmente satisfactoria hasta ahora, pero es conveniente conocer al menos algunas de ellas, ya que permiten abordar con cierta aproximación la obtención de ecuaciones cinéticas en sistemas fluido-fluido.

La **“teoría de la película”** fue propuesta por Lewis y Whithman (1924) y en su forma más sencilla establece que 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 únicamente a través de esta película y la concentración es uniforme en el resto del fluido.

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

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

Integrando:

$$\frac{dC_A}{dx} = k_1 \quad [5.10]$$

$$C_A = k_1 x + k_2 \quad [5.11]$$

y para las condiciones límites:

$$\begin{aligned} x = 0 & \rightarrow C_A = C_{Ai} \\ x = x_o & \rightarrow C_A = C_{Ao} \end{aligned} \quad [5.12]$$

se tendrá:

$$k_1 = \frac{C_{Ao} - C_{Ai}}{x_o} \quad [5.13]$$

$$k_2 = C_{Ai} \quad [5.14]$$

de donde:

$$C_A = \frac{C_{Ao} - C_{Ai}}{x_o} x + C_{Ai} \quad [5.15]$$

siendo x_o el espesor de la película líquida considerada.

La expresión [5.15] es la ecuación de una recta, por lo que se dice que el perfil de concentración es “plano”. De forma similar podrá deducirse el perfil en la película gaseosa.

Las ecuaciones [5.10] y [5.13] permiten obtener la densidad de flujo, es decir, la velocidad de transporte de materia:

$$r'_A = -D_A \frac{dC_A}{dx} = \frac{D_A}{x_o} (C_{Ai} - C_{Ao}) \quad [5.16]$$

Si se compara esta ecuación con la ecuación de definición del coeficiente de transferencia de materia de la fase líquida, [5.8], se observa que:

$$k_l = \frac{D_A}{x_o} \quad [5.17]$$

La teoría de la película predice, pues, que el coeficiente de transferencia de materia varía linealmente con la difusividad, lo que no está muy de acuerdo con la experimentación, que

muestra que el coeficiente varía con la raíz cuadrada de la difusividad. Por otro lado, el espesor x_0 , parámetro de esta teoría, no es medible directamente, por lo que se le relaciona con similares módulos adimensionales a los utilizados para correlacionar los coeficientes de transferencia de materia.

Se han propuesto teorías más sofisticadas para la interpretación de los coeficientes de transferencia de materia. Así, la **“teoría de la penetración”** (Higbie, 1935 y Danckwerts, 1951) relaciona el coeficiente con la raíz cuadrada de la difusividad, mientras que la **“teoría de la difusividad turbulenta”** (King, 1966) incluye un término adicional que se denomina “difusividad turbulenta” y que es una función potencial de la distancia. Como ninguna de ellas ha explicado de forma totalmente satisfactoria las observaciones experimentales y la de la película es la más sencilla y se basa en una función lineal, se utiliza ésta con mayor asiduidad. Por tanto, es la que se aplicará en los estudios de cinética heterogénea que se llevarán a cabo posteriormente.

BIBLIOGRAFÍA

- * **Carberry, J.J.;** “Chemical and catalytic reaction engineering”, McGraw-Hill, New York (1976).
- * **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).
- * **Perry, R.H. y Chilton, C.H.;** “Chemical engineers’ handbook”, 5ª ed., Editorial McGraw-Hill, New York (1973).
- * **Smith, J.M.;** “Ingeniería de la cinética química”, 5ª imp., Compañía Editorial Continental, S.A., México (1973).
- * **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).

TEMA 6:

CINÉTICA HETEROGÉNEA

FLUIDO-FLUIDO

ÍNDICE

6.1 PLANTEAMIENTO DEL MODELO CINÉTICO	1
6.2 REGÍMENES DE REACCIÓN: MÓDULO DE HATTA	6
6.2.1 REACCIONES RÁPIDAS ($Ha > 3$)	7
6.2.1.1 CASO LÍMITE: REACCIÓN INSTANTÁNEA	8
6.2.1.2 CASO LÍMITE: REACCIÓN DE PSEUDO-PRIMER ORDEN ...	11
6.2.1.3 CASO GENERAL	13
6.2.2 REACCIONES LENTAS ($Ha < 0,02$)	15
6.2.3 RÉGIMEN DE REACCIÓN INTERMEDIO ($3 > Ha > 0,02$)	16
6.3 UTILIZACIÓN DE LA ECUACIÓN GENERAL DE VELOCIDAD	19

6.1 PLANTEAMIENTO DEL MODELO CINÉTICO

Las reacciones heterogéneas fluido-fluido se llevan a cabo con uno de los objetivos siguientes:

- ! Obtener productos valiosos mediante reacciones gas-líquido (*obtención de ácido sulfúrico*)
- ! Eliminar productos indeseados de corrientes gaseosas con disolventes líquidos (*descontaminación de gases residuales de refinerías*)
- ! Llevar a cabo reacciones líquido-líquido en sistemas inmiscibles (*obtención de nitroglicerina por nitración de glicerina; procesos menos usuales*)

Como sucede en el caso de todas las reacciones heterogéneas, la velocidad dependerá del modo de contacto entre las fases, influyendo la velocidad del transporte de materia en cada una de las fases presentes y el equilibrio físico entre las fases (solubilidad, transporte en la interfase), que limitará el desplazamiento de una fase a otra de los componentes que reaccionan.

El planteamiento del modelo cinético sobre el que se hará el estudio estará basado en la existencia de un reactivo **A** en una fase gaseosa y un reactivo **B** en una fase líquida. Las conclusiones que se obtengan podrán extenderse, salvo indicación en contrario, a los sistemas líquido-líquido, teniendo en cuenta las peculiaridades de estos sistemas (equilibrio, propiedades físicas, etc.).

Se supondrá que el reactivo **A** gaseoso es soluble en el líquido y que el reactivo **B** no es soluble en el gas, es decir, **B** no es volátil, o lo que es lo mismo, su presión de vapor es muy baja a la temperatura de operación. Todo ello implica afirmar que la reacción entre **A** y **B** se produce sólo en la fase líquida; además se considerará la reacción irreversible y de segundo orden ($-r_A = k C_A C_B$), es decir:



pudiéndose esquematizar el proceso global según la **Figura 6.1**

Al ponerse en contacto ambas fases, aparecerá una superficie límite (interfase), a ambos lados de la cual puede admitirse que se forma una película laminar en la que tiene lugar el transporte de materia, si se tiene en cuenta la teoría de la película de Lewis y Whitman. La

reacción química provocará una modificación en los perfiles de concentración y un incremento en la velocidad global respecto al proceso en que sólo exista transporte de materia.

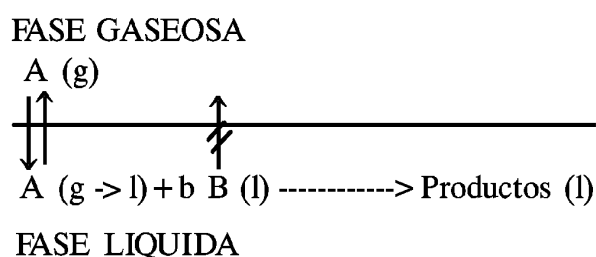


Figura 6.1 Esquema del modelo heterogéneo gas-líquido.

En la **Figura 6.2** se muestra un esquema de los perfiles de concentración que se producen a lo largo de las dos fases, en las que cabe distinguir tres zonas. A efectos de nomenclatura, se denominará r_A'' a la cantidad de **A** transferido por unidad de volumen y tiempo ($\text{mol}/\text{m}^3\text{s}$) y para homogeneizar las dimensiones se empleará la superficie específica, a (m^2 superficie interfacial/ m^3 contactor).

En la **zona 1** sólo existe transporte de materia, por lo que la velocidad global de transporte a través de esta zona puede expresarse como:

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

En la **zona 2** se producen simultáneamente el transporte de materia y la reacción química, por lo que el transporte de **A** a través de esta zona puede expresarse como:

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

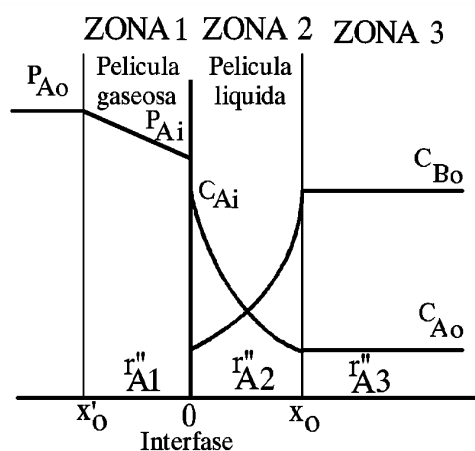


Figura 6.2 Perfiles de concentración en las reacciones gas-líquido.

Obsérvese que en esta ecuación se ha introducido el parámetro **E**, llamado “**factor de aceleración química**” o factor de incremento de la absorción debido a la reacción química en la película líquida, es decir, el cociente entre la velocidad de transporte de **A** con reacción química respecto a la velocidad de transporte de **A** con sólo transporte de materia, para la misma fuerza impulsora:

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

Este parámetro es de gran importancia en las reacciones heterogéneas fluido-fluido, ya que contempla la superposición de ambos procesos, el transporte de materia y la reacción química.

En la **zona 3**, el seno de la fase líquida (“*bulk*”) sólo se produce reacción química, por lo que la velocidad de transporte en esta zona tendrá la forma:

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

siendo **\$** la “**retención líquida**” (“*holdup*”), definida como el volumen de líquido retenido por unidad de volumen de reactor.

Si se tiene en cuenta que el flujo es continuo y estacionario y se considera que las tres zonas presentan resistencias en serie, se podrá poner, si el equilibrio viene regido por la ley de Henry ($P_A = H C_A$):

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

o bien, sumando numeradores y denominadores:

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

Una conclusión similar podría haberse obtenido aplicando de forma parecida a la realizada para sólo transferencia de materia, las ecuaciones de continuidad bajo las hipótesis de la teoría de la película para la cinética en estudio, es decir:

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

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

con las condiciones límites:

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

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

La segunda condición límite respecto a **A** indica que a partir del límite de la película líquida, x_o , es decir, en el seno de la fase líquida no existe difusión, pero sí puede existir reacción química, comportándose el seno del líquido como un medio perfectamente mezclado (concentraciones constantes con la distancia e independiente del tiempo), por lo que el caudal de **A** transferido a través de la interfase es igual al que reacciona en el seno del líquido:

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

donde S_{int} es el área interfacial y l es:

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

si la profundidad de la fase líquida es L y el espesor de la película laminar adyacente a la interfase es x_o (**Figura 6.3**).

El valor de L vendrá dado por β/a , siendo β la retención líquida y a la superficie interfacial específica, esto es:

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

Así pues, 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].

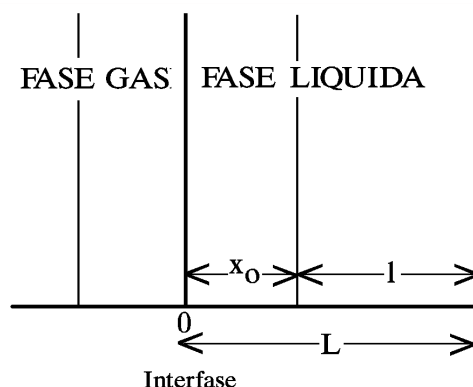


Figura 6.3 Coordenadas espaciales de la fase líquida.

La resolución del sistema de ecuaciones diferenciales [6.8] y [6.9] con las condiciones límites [6.10] y [6.11] permitiría obtener los perfiles de concentración, a partir de los cuáles se calcularía la velocidad global del sistema.

6.2 REGÍMENES DE REACCIÓN: MÓDULO DE HATTA

Dentro del modelo general planteado, pueden considerarse varios regímenes de reacción, es decir, diferentes comportamientos del sistema en función de la importancia relativa de los diferentes fenómenos en cada una de las zonas descritas, que darán lugar a diferentes perfiles de concentración.

Estos perfiles de concentración generalmente se expresan en función de un módulo adimensional, “**módulo de Hatta**”, (**Ha**), cuyo valor define los diferentes regímenes de reacción. La magnitud de este módulo muestra la relación entre la reacción química y el proceso difusivo, por lo que tiene gran importancia en el estudio de las reacciones heterogéneas gas-líquido. Su definición se obtiene a partir de:

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

En el caso de la cinética de segundo orden que se está considerando:

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

Como, según la teoría de la película:

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

se tendrá:

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

o, lo que es lo mismo:

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

A continuación se estudiarán los regímenes de reacción más representativos en las reacciones heterogéneas gas-líquido obteniendo la ecuación de velocidad, imprescindible para el diseño de reactores, e indicando, en su caso, la aplicación que puedan tener para la obtención de ciertos parámetros de diseño.

6.2.1 REACCIONES RÁPIDAS ($Ha > 3$)

Se denomina reacción química rápida en los procesos cinéticos gas-líquido a aquella en que el reactivo gaseoso **A** se agota en la película líquida, es decir, cuando $C_{Ao} = 0$. Cuando se dan estas condiciones, siempre se tendrá que $Ha > 3$, y la ecuación general [6.7] se simplifica a:

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

Para obtener el valor de la velocidad global será necesario conocer el valor de E , que también será una función del régimen de reacción, por lo que será necesario llevar a cabo un análisis pormenorizado del mismo, basado, en primer lugar, en considerar los casos extremos (reacciones instantáneas, reacciones de pseudo-primer orden), para luego abordar el caso general.

6.2.1.1 CASO LÍMITE: REACCIÓN INSTANTÁNEA

En el caso de que la reacción sea instantánea, **A** y **B** no coexistirán en ningún punto de la película líquida, por lo que los perfiles de concentración de ambas sustancias serán los mostrados en la **Figura 6.4**, donde **d** es la distancia a la que está situado el llamado “**plano de reacción**”.

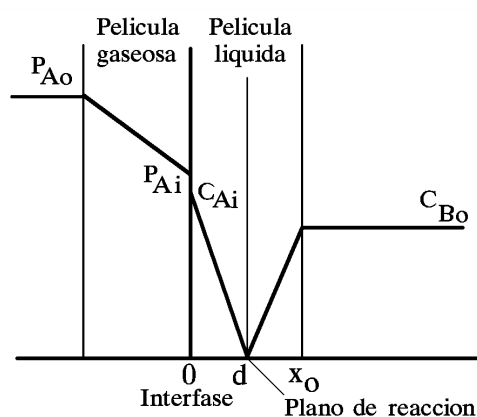


Figura 6.4 Perfil de concentración de la reacción instantánea.

Se cumplirá ahora que las densidades de flujo, r'_i (mol/m²As) serán:

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

o bien:

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

ecuación que permitirá obtener la distancia desde la interfase a la que está situado el plano de reacción como:

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

y, por tanto, la densidad de flujo se podrá expresar como:

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

o bien, expresando la densidad de flujo en forma de velocidad global (volumétrica) y teniendo en cuenta la teoría de la película:

$$(-r''_A) = k_l a C_{Ai} \left(1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{C_{Bo}}{b C_{Ai}} \right) \quad [6.26]$$

En el caso en que la resistencia ofrecida por la fase gaseosa pueda considerarse despreciable ($P_{Ao} = P_{Ai}$), la ecuación de la velocidad global para reacciones rápidas, [6.21] resulta:

$$(-r''_A) = \frac{P_{Ai}}{\frac{H}{k_l a E}} = k_l a E C_{Ai} \quad [6.27]$$

Comparando esta ecuación con la de la velocidad global para la reacción instantánea, [6.26], se observa que:

$$E = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{C_{Bo}}{b C_{Ai}} = E_i \quad [6.28]$$

Este factor de aceleración, adimensional, se denomina “**factor de aceleración instantánea**”, E_i , y es otro de los módulos de especial importancia en el estudio de las reacciones heterogéneas gas-líquido.

Cabe destacar que cuando se da este caso límite de reacción instantánea se tendrá no sólo que $Ha > 3$, sino también que $Ha > 5 E_i$.

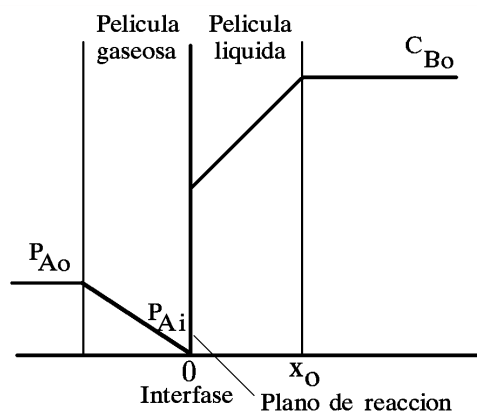


Figura 6.5 Perfil de concentración de la reacción instantánea interfacial.

Obsérvese, por otro lado, que la velocidad de las reacciones instantáneas depende de la distancia a la interfase del plano de reacción, d , como muestra la ecuación [6.25]. Esta distancia podrá variar desde 0 hasta x_0 en función de las propiedades del sistema, como queda patente en la ecuación [6.24]. Cuando se produce que:

$$D_B C_{Bo} \gg D_A b C_{Ai} \quad [6.29]$$

lo que normalmente ocurre cuando se opera a concentraciones altas del reactivo líquido y a presiones parciales muy bajas del reactivo gaseoso, se tendrá que $d = 0$. Este caso, denominado “**reacción instantánea interfacial**” o “reacción con el plano de reacción en la interfase” (**Figura 6.5**), implica una resistencia despreciable de la fase líquida frente a la de la fase gaseosa, quedando ésta como resistencia única y pudiéndose, por tanto, escribir la ecuación [6.21] de la forma:

$$(-r_A'') = \frac{P_{Ao}}{\frac{1}{k_g a}} = k_g a P_{Ao} \quad [6.30]$$

Este régimen permite, pues, el cálculo del coeficiente volumétrico de transferencia de materia referido a la fase gaseosa, k_g/a , sin más que realizar diferentes experimentos variando la presión parcial del reactivo gaseoso, P_{Ao} , y midiendo la velocidad global del proceso.

6.2.1.2 CASO LÍMITE: REACCIÓN DE PSEUDO-PRIMER ORDEN

En el caso de que la concentración del reactivo líquido, **B** fuese muy grande respecto a la del reactivo gaseoso, **A**, C_B permanecería prácticamente constante no sólo en el seno del líquido, sino también dentro de la película líquida, por lo que los perfiles de concentración de ambas sustancias serán los mostrados en la **Figura 6.6**.

Se cumplirá ahora que la ecuación cinética es de la forma:

$$-r_A = k C_A C_B = k C_{Bo} C_A = k' C_A \quad [6.31]$$

es decir, una ecuación cinética de primer orden.

El sistema de ecuaciones diferenciales que describe el proceso global quedaría entonces reducido a la única ecuación diferencial:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = k' C_A \quad [6.32]$$

con las condiciones límites:

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

$$x = x_o \quad C_A = C_{Ao} = 0 \quad [6.34]$$

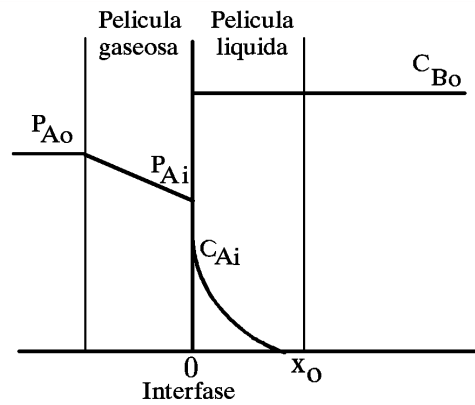


Figura 6.6 Perfil de concentración de la reacción de pseudo-primer orden.

La integración analítica de esta ecuación permite obtener el valor de **E**, que resulta ser:

$$E = \frac{Ha}{\tanh Ha} \quad [6.35]$$

Como además, al tratarse de una reacción rápida, **Ha** > 3, y entonces:

$$\tanh 3 \approx 1 \quad [6.36]$$

se obtiene que para la reacción de pseudo-primer orden:

$$E = Ha \quad [6.37]$$

pudiéndose, por tanto, escribir la ecuación [6.21] de la forma:

$$(-r_A'') = \frac{P_{Ao}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_l a Ha}} \quad [6.38]$$

y teniendo en cuenta la definición del módulo de Hatta, ecuación [6.20]:

$$(-r_A'') = \frac{P_{Ao}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{a \sqrt{k C_{Bo} D_A}}} = \frac{P_{Ao}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{a \sqrt{k' D_A}}} \quad [6.39]$$

Cabe destacar, además, que cuando se da este caso límite de reacción de pseudo-primer orden se tendrá, no sólo que $Ha > 3$ y $E = Ha$, sino también que:

$$E_i > 5 Ha \quad [6.40]$$

6.2.1.3 CASO GENERAL

En el caso de reacciones rápidas en general, ya se ha establecido que:

$$\begin{aligned} C_{Ao} &= 0 \\ Ha &> 3 \\ (-r_A'') &= \frac{P_{Ao}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{E k_l a}} \end{aligned} \quad [6.41]$$

obteniéndose un perfil de concentraciones del tipo del mostrado en la **Figura 6.7**

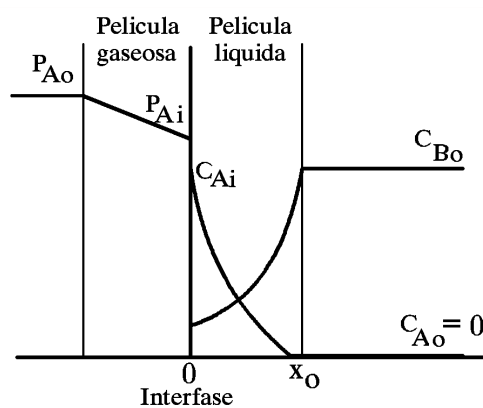


Figura 6.7 Perfil de concentración de la reacción rápida (en general).

El valor del factor de aceleración E no tiene una expresión analítica sencilla, debiendo ser determinado a partir de los módulos adimensionales de Hatta (Ha) y de aceleración instantánea (E_i).

Para el caso de la cinética de segundo orden que se está considerando, Van Krevelen y Hoftijzer (1958) obtuvieron soluciones aproximadas del sistema de ecuaciones diferenciales que describe el proceso global, expresándolas mediante la ecuación, de excelente precisión:

$$E = \frac{Ha \left(\frac{E_i - E}{E_i - 1} \right)^{\frac{1}{2}}}{\operatorname{tgh} \left[Ha \left(\frac{E_i - E}{E_i - 1} \right)^{\frac{1}{2}} \right]} \quad [6.42]$$

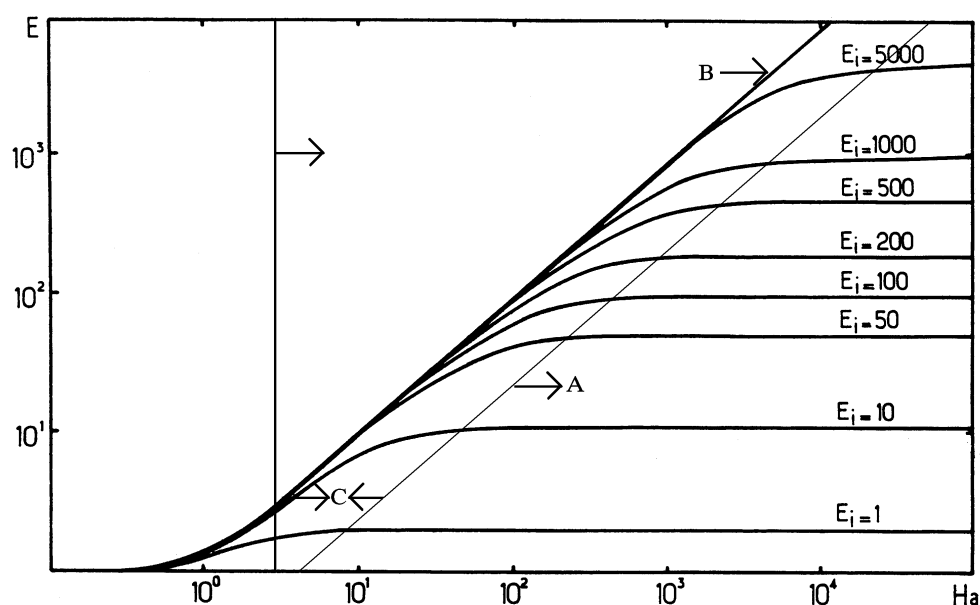


Figura 6.8 Diagrama de Van Krevelen y Hoftijzer.

Obsérvese que esta ecuación tiene el inconveniente de no expresar el valor de **E** de forma explícita, por lo que los mismos autores elaboraron un gráfico para obtener este parámetro en función de **Ha** y **E_i**.

Este gráfico, mostrado en la **Figura 6.8**, permite distinguir tres regiones, correspondientes al caso general en estudio y a los dos casos límites abordados anteriormente:

- !** La **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.

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

6.2.2 REACCIONES LENTAS ($Ha < 0,02$)

Se denomina reacción química lenta en los procesos cinéticos gas-líquido, a aquélla en la que el reactivo gaseoso **A** no reacciona en la película líquida, en la que sólo existirá transporte difusivo de **A** y, por tanto, $E = 1$. Bajo estas circunstancias, toda la reacción tendrá lugar, pues, en el seno de la fase líquida, obteniéndose un perfil de concentraciones como el mostrado en la **Figura 6.9**. Cuando se dan estas condiciones, siempre se tendrá que $Ha < 0,02$.

La ecuación general, [6.7] quedará ahora de la forma:

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

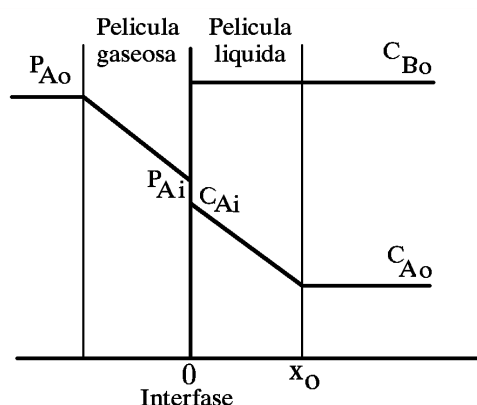


Figura 6.9 Perfil de concentración de la reacción lenta.

De esta ecuación se desprende que la resistencia global será la suma de la opuesta por la difusión en la película gaseosa, por la difusión en la película líquida y por la reacción química en el seno de la fase líquida. La magnitud relativa de cada uno de estos términos permitiría una posible simplificación posterior.

En efecto, un caso especial se produce cuando la única resistencia importante es la debida a la reacción química en el seno del líquido, esto es, no existen resistencias difusionales en las películas gaseosa y líquida, por lo que $P_{Ao} = P_{Ai}$ y $C_{Ai} = C_{Ao}$, resultado un perfil de concentraciones del tipo del mostrado en la **Figura 6.10** y reduciéndose la ecuación [6.43] a sólo:

$$(-r_A'') = \frac{k \beta C_{Bo} P_{Ao}}{H} = k \beta C_{Bo} C_{Ao} \quad [6.44]$$

Este caso se presenta cuando la reacción química puede considerarse “**infinitamente lenta**”.

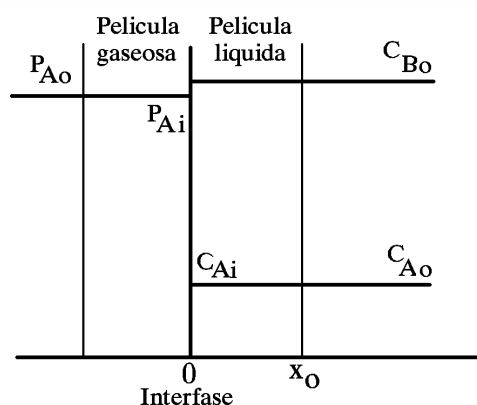


Figura 6.10 Perfil de concentración de la reacción muy lenta.

Cabe destacar que la terminología utilizada coincide con la que usan algunos autores (Levenspiel), mientras que otros (Charpentier) extienden el término de “reacción lenta” hasta valores del módulo de Hatta de 0,3, que aquí se considerará dentro de un régimen de reacción intermedio. Charpentier divide el régimen de reacción lenta en dos subregímenes, uno para $Ha < 0,2$, al que denomina “régimen de reacción muy lenta”, y otro para $0,02 < Ha < 0,3$, al que da el nombre de “régimen de reacción lenta”.

6.2.3 RÉGIMEN DE REACCIÓN INTERMEDIO ($3 > Ha > 0,02$)

Cuando 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 ($E > 1$), se puede considerar un régimen de reacción intermedio, que se extiende entre valores del módulo de **Ha** comprendi-

dos entre 0,02 y 3. El perfil de concentraciones es del tipo del mostrado en la **Figura 6.11** y la ecuación general [6.7] no permite simplificación alguna:

$$(-r_A'') = \frac{P_{Ao}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_l a E} + \frac{H}{k \beta C_{Bo}}} \quad [6.45]$$

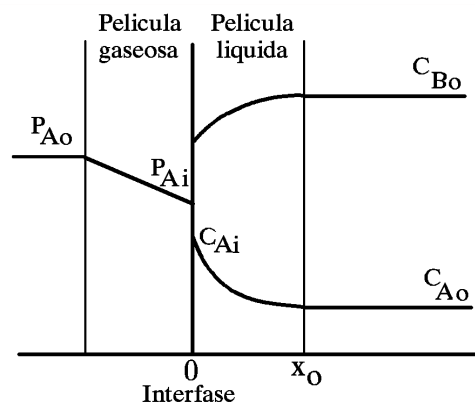


Figura 6.11 Perfil de concentración del régimen de reacción intermedio.

Este caso es el más general y, por tanto, el más complicado para el cálculo de **E**, ya que además de ser importantes los procesos difusivos, la reacción química se produce en proporciones importantes, tanto en la película líquida como en el seno de la fase líquida.

La obtención de la velocidad global puede abordarse utilizando un valor aproximado de **E** propuesto por Levenspiel mediante la expresión:

$$E = 1 + \frac{Ha^2}{3} \quad [6.46]$$

La influencia relativa de cada una de las resistencias opuestas por la fase líquida puede analizarse con mayor profundidad si se considera despreciable frente a ellas la resistencia opuesta por la fase gaseosa, es decir, simplificando la ecuación [6.45] a:

$$(-r_A'') = \frac{P_{Ao}}{\frac{H}{k_l a E} + \frac{H}{k \beta C_{Bo}}} = \frac{C_{Ai}}{\frac{1}{k_l a E} + \frac{1}{k \beta C_{Bo}}} \quad [6.47]$$

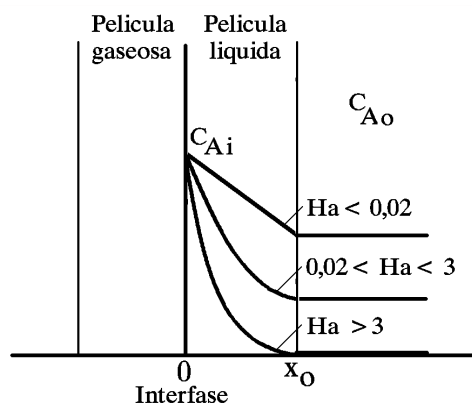


Figura 6.12 Límites del régimen de reacción intermedio.

El primer sumando del denominador incluye las dos resistencias opuestas por la película líquida que, por un lado, se reduce a sólo resistencia difusiva en el caso estudiado de reacciones lentas ($E = 1$, perfil plano, $Ha < 0,02$) y por otro, contiene el máximo de resistencia a la reacción química en el caso estudiado de reacciones rápidas, ya que no se produce reacción química en el seno de la fase líquida ($C_{Ao} = 0$; $Ha > 3$). Entre ambos extremos, el perfil de concentración de **A** tendrá una cierta curvatura, tal como muestra la **Figura 6.12**, 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**.

En efecto, tal como se muestra en la **Figura 6.13**, la curvatura del perfil de concentración de **A** en el interior de la película líquida viene dada por los valores relativos de la densidad de flujo del componente **A** en la interfase (pendiente $i-i'$) y su 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 de aceleración, **E**.

Para el régimen de reacción intermedio siempre sucederá que $i-i' \gg j-j'$.

Cuando **Ha** se aproxima a **0,02**, se habla de reacciones “**intermedias lentas**”, y en el límite:

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

o bien:

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

entrándose en el régimen de las reacciones lentas.

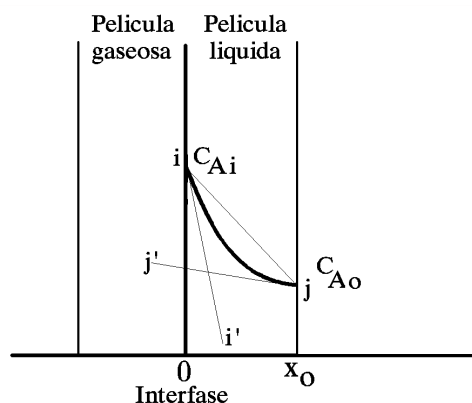


Figura 6.13 Curvatura del perfil de concentración del régimen de reacción intermedio.

Por el contrario, cuando **Ha** se aproxima a **3**, se habla de reacciones “**intermedias rápidas**”, y en el límite:

$$i - i' \gg j - j' \quad [6.50]$$

o bien:

$$E = \frac{i - i'}{j - j'} \gg 1 \quad [6.51]$$

entrándose en el régimen de las reacciones rápidas.

6.3 UTILIZACIÓN DE LA ECUACIÓN GENERAL DE VELOCIDAD

En la ecuación general de velocidad, [6.7], se conocen, para cada condición del sistema (P_{Ao} , C_{Bo}), los datos hidrodinámicos (ϕ , a , k_g , k_p), difusivos (D_A , D_B), de equilibrio (H) y cinéticos (k), por lo que sólo será necesario determinar el factor de aceleración, **E**, para obtener la velocidad global, r_A . Como el factor de aceleración depende, a su vez, del régimen de reacción, y éste viene definido por los módulos adimensionales **Ha** y **E_i**, el primer paso ha de ser el cálculo de éstos mediante sus ecuaciones de definición:

$$Ha = \frac{1}{k_l} \sqrt{k D_A C_{Bo}} \quad [6.52]$$

$$E_i = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{C_{Bo}}{b C_{Ai}} = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{H C_{Bo}}{b P_{Ai}} \quad [6.53]$$

Obsérvese, sin embargo, que en la ecuación de E_i interviene el valor de la presión interfacial, P_{Ai} , que es desconocido. Ello obliga a suponer un valor inicial para esta magnitud, lo que se lleva a cabo considerando, en principio, que la resistencia en la fase gaseosa es despreciable, es decir, $P_{Ao} = P_{Ai}$. Evidentemente, si se comprueba posteriormente que esta afirmación no es válida, habrá que corregir este supuesto inicial tomando un valor $P_{Ai}' < P_{Ai}$ para realizar los cálculos, siendo necesario después comprobar siempre la validez del valor utilizado.

El procedimiento a seguir para el cálculo de E se esquematiza a continuación para los diferentes regímenes de reacción estudiados.

! 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:

$$E = Ha \quad [6.54]$$

Aunque, en principio, E_i sería supuesto, como P_{Ai} está en el denominador de la ecuación [6.53], 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 Hoftijzer (**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:

$$R_G = \frac{1}{k_g a} \quad [6.55]$$

$$R_L = \frac{H}{k_l a E} \quad [6.56]$$

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:

$$x_g = \frac{P_{Ao} - P_{Ai}}{P_{Ao}} = \frac{\frac{1}{k_g a}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_l a E}} \quad [6.57]$$

de tal forma que:

$$P_{Ai} = P_{Ao} (1 - x_g) \quad [6.58]$$

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 [6.53] 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 [6.58] 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 en la película líquida sólo existe transporte difusivo, por lo que:

$$E = 1 \quad [6.59]$$

- ! 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:

$$E = 1 + \frac{Ha^2}{3} \quad [6.60]$$

BIBLIOGRAFÍA

- * **Charpentier, J.C.;** “Mass-transfer rates in gas-liquid absorbers and reactors”, en *Advances in Chemical Engineering, Vol. 11 (Drew, T.B., Cokelet, G.R., Hoopes, J.W., Vermeulen, T., editors)*, Academic Press, New York (1981).
- * **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).
- * **Walas, S.M.;** “Cinética de las reacciones químicas”, Aguilar, S.A. de Ediciones, Madrid (1965).

TEMA 7:

CINÉTICA HETEROGÉNEA

FLUIDO-SÓLIDO

ÍNDICE

7.1 PLANTEAMIENTO DEL MODELO CINÉTICO	1
7.2 ECUACIÓN CINÉTICA PARA PARTÍCULAS DE TAMAÑO CONSTANTE	3
7.2.1 INTEGRACIÓN DE LA ECUACIÓN CINÉTICA	6
7.3 ECUACIÓN CINÉTICA PARA PARTÍCULAS DE TAMAÑO DECRECIENTE	10
7.4 ANÁLISIS DE LAS ECUACIONES CINÉTICAS: DETERMINACIÓN DE LAS ETAPAS CONTROLANTES	13

7.1 PLANTEAMIENTO DEL MODELO CINÉTICO

Las reacciones heterogéneas fluido-sólido son numerosas y de gran importancia industrial y se producen cuando se ponen en contacto un gas o un líquido con un sólido y reaccionan con él para dar productos fluidos, sólidos o fluidos y sólidos. Según el tipo de reacción, las partículas sólidas pueden tener dos formas de comportamiento:

- ! Su tamaño no cambia durante la reacción, bien porque se forman productos sólidos o bien porque contienen impurezas que quedan adheridas como cenizas (*oxidación de minerales sulfurados, reducción de óxidos*).
- ! Su tamaño disminuye durante la reacción, bien porque sólo se forman productos fluidos o porque los productos sólidos o las cenizas no son adherentes (*combustión de sustancias carbonosas*).

Como sucede en el caso de todas las reacciones heterogéneas, la velocidad de reacción dependerá del modo de contacto entre las fases, influyendo la velocidad del transporte de materia en cada una de las fases presentes, lo que limitará el desplazamiento de los componentes que reaccionan de una fase a otra.

El planteamiento del modelo cinético sobre el que se hará el estudio estará basado en la existencia de un reactivo **A** en una fase gaseosa y un reactivo **B** en una fase sólida. Las conclusiones que se obtengan podrán extenderse, salvo indicación en contrario, a los sistemas líquido-sólido.

Se supondrá que la reacción entre **A** y **B** es irreversible, isoterma y de primer orden ($-r_A = k C_A$), es decir:



Cuando las partículas son de tamaño constante, el proceso se esquematiza según el denominado “Modelo de Núcleo Decreciente”, MND, (Shrinking Core Model, SCM), representado en la **Figura 7.1**. Este modelo, también denominado de “núcleo central sin reaccionar” (Yagi y Kunii, 1955), considera que la reacción se produce en primer lugar en la superficie exterior de una partícula sólida esférica; después la zona de reacción (considerada como una interfase nítida) se desplaza hacia el interior del sólido, dejando atrás el material

completamente convertido y sólido (“cenizas”). De este modo, existirá durante la reacción un núcleo de sólido sin reaccionar, cuyo tamaño irá disminuyendo a medida que transcurre la reacción.

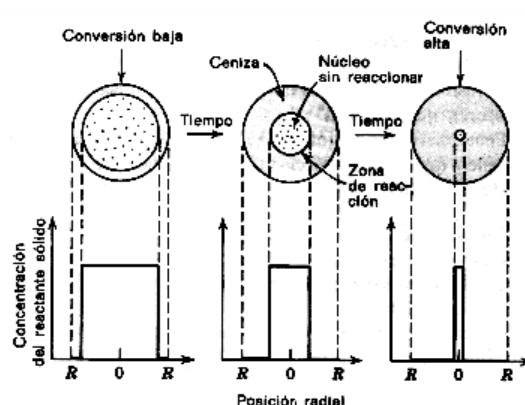


Figura 7.1: Modelo de núcleo decreciente.

En la mayoría de los casos este modelo representa con buena aproximación el comportamiento real de numerosos sistemas fluido-sólido (Excepciones notables son las reacciones muy exotérmicas y las reacciones lentas en sólidos muy porosos.).

Cuando las partículas son de tamaño decreciente, se aplica esta consideración al modelo de núcleo decreciente, por lo que las ecuaciones se simplifican.

Para la obtención de las ecuaciones cinéticas se harán, además, las siguientes consideraciones de tipo general:

- ! Las partículas sólidas se considerarán esféricas, por lo que el uso de esta geometría implicará tener en cuenta las expresiones para la superficie y el volumen:

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

y:

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

- ! Se considerará como reactivo limitante el sólido, por lo que el estudio estará centrado en las variaciones producidas en el reactivo **B**, teniendo en cuenta que, según la estequiometría de la reacción:

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

7.2 ECUACIÓN CINÉTICA PARA PARTÍCULAS DE TAMAÑO CONSTANTE

Para obtener la ecuación cinética partiendo del modelo de núcleo decreciente, se considera que durante la reacción se presentan sucesivamente las siguientes etapas, esquematizadas en la **Figura 7.2**:

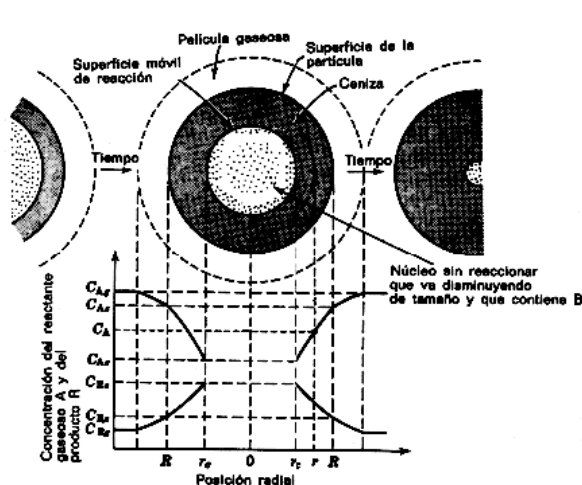


Figura 7.2: Transcurso de la reacción en partículas de tamaño constante.

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

El proceso es esencialmente no estacionario, pero como estas etapas han de producirse en serie, puede suponerse que los gradientes de concentración no varían con el tiempo (régimen estacionario para la difusión). Por otro lado, a efectos de nomenclatura, se denominará r_A' a la cantidad de **A** transferido por unidad de superficie exterior de la partícula, S_o , y tiempo ($\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$).

Durante la **etapa 1**, sólo existe transporte de materia a través de la película gaseosa, por lo que la velocidad global puede expresarse como:

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

o bien, teniendo en cuenta la ecuación [7.2]:

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

donde k_g es el coeficiente de transferencia de materia entre el gas y el sólido, C_{Ag} es la concentración de **A** en el gas y C_{As} es la concentración de **A** en la superficie de la partícula.

Durante la **etapa 2**, se produce la difusión del componente **A** a través de la capa de cenizas, siendo necesario establecer la hipótesis de difusión estacionaria para que el tratamiento matemático sea asequible. En efecto, tanto el reactivo **A** como la superficie límite del núcleo sin reaccionar se desplazarán hacia el centro de la partícula. Sin embargo, la velocidad de desplazamiento de **A** hacia la zona sin reaccionar es mucho mayor que la velocidad de desplazamiento de la interfase del núcleo sin reaccionar. Por consiguiente, puede suponerse en todo momento que el núcleo sin reaccionar permanece estacionario respecto al gradiente de concentración de **A** en la ceniza.

De acuerdo con esta hipótesis, la ecuación cinética puede expresarse en función de la velocidad de difusión del reactivo **A** hacia el núcleo sin reaccionar:

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

Se admite ahora que la densidad de flujo del reactivo **A** a través de la capa de cenizas se puede expresar mediante la ley de Fick para la contradifusión equimolecular (tratándose de una difusión a través de un componente estacionario, esta hipótesis sólo es una aproximación, pero suficientemente buena):

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

donde D_e es la “difusividad efectiva” del reactivo **A** en la capa de cenizas, que se toma para incluir fenómenos adicionales a la mera difusión de **A** que se producen en la capa de cenizas.

Combinando las ecuaciones [7.7] y [7.8] se obtiene:

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

Obsérvese que sólo se ha considerado la superficie estacionaria a efectos del gradiente de concentración; sin embargo, para integrar la ecuación [7.9] habrá que considerar el desplazamiento de dicha superficie, es decir, su variación en función del radio, con lo cual:

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

cuya integración a lo largo de la capa de ceniza, siendo C_{Ac} la concentración de **A** en la superficie del núcleo sin reaccionar, resulta en:

$$-\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi D_e \int_{C_{As}}^{C_{Ac}} dC_A \quad [7.11]$$

o bien:

$$-\frac{dN_A}{dt} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_c} \right) = 4\pi D_e (C_{Ac} - C_{As}) \quad [7.12]$$

Reordenando los términos y expresando la ecuación para el reactivo **B**:

$$(-r_B)_2 = -\frac{dN_B}{dt} = \frac{4\pi R r_c D_e b (C_{As} - C_{Ac})}{R - r_c} = \frac{b(C_{As} - C_{Ac})}{\frac{R - r_c}{4\pi R D_e r_c}} \quad [7.13]$$

Durante la **etapa 3**, se produce la reacción química superficial, cuya ecuación cinética puede ponerse de la forma:

$$(-r_B')_3 = -\frac{1}{S_c} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{S_c} \frac{dN_A}{dt} = b k_s C_{Ac} \quad [7.14]$$

siendo k_s el coeficiente cinético de la reacción y C_{Ac} la concentración del reactivo **A** en la superficie del núcleo sin reaccionar.

Teniendo en cuenta la ecuación [7.2]:

$$(-r_B)_3 = -\frac{dN_B}{dt} = 4\pi r_c^2 b k_s C_{Ac} = \frac{b C_{Ac}}{\frac{1}{4\pi k_s r_c^2}} \quad [7.15]$$

Si se tiene en cuenta que el transporte de materia es estacionario y se considera que las tres etapas actúan como resistencias en serie, se podrá poner:

$$-r_B = \frac{b(C_{Ag} - C_{As})}{\frac{1}{4\pi R^2 k_g}} = \frac{b(C_{As} - C_{Ac})}{\frac{R - r_c}{4\pi R D_e r_c}} = \frac{b C_{Ac}}{\frac{1}{4\pi k_s r_c^2}} \quad [7.16]$$

o bien, sumando numeradores y denominadores:

$$-r_B = -\frac{dN_B}{dt} = \frac{b C_{Ag}}{\frac{1}{4\pi R^2 k_g} + \frac{R - r_c}{4\pi R D_e r_c} + \frac{1}{4\pi k_s r_c^2}} \quad [7.17]$$

7.2.1 INTEGRACIÓN DE LA ECUACIÓN CINÉTICA

La integración de la ecuación [7.17], es decir, la obtención de la variación de la conversión del reactivo **B**, x_B , con el tiempo, **t**, se basará en las siguientes consideraciones:

- ! La variación de la cantidad de **B** implica una variación física del núcleo sin reaccionar, es decir, en su geometría. Si se designa como D_B a la densidad molar de **B** en el sólido y como **V** el volumen de una partícula, la cantidad de **B** presente en una partícula será:

$$N_B = \rho_B V \left[\frac{\text{mol } B}{m^3 \text{ sólido}} \cdot m^3 \text{ sólido} \right] \quad [7.18]$$

- ! La variación de la cantidad de **B** en función de la coordenada geométrica del núcleo sin reaccionar se podrá expresar por una ecuación de la forma:

$$dN_B = \rho_B dV = \rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = 4\pi \rho_B r^2 dr \quad [7.19]$$

- ! La conversión de **B**, x_B , podrá expresarse en función de la coordenada geométrica de la forma:

$$x_B = \frac{N_{Bo} - N_B}{N_{Bo}} = 1 - \frac{N_B}{N_{Bo}} = 1 - \frac{\rho_B V}{\rho_B V_o} = 1 - \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} \quad [7.20]$$

es decir:

$$x_B = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^3 \quad [7.21]$$

- ! Las ecuaciones cinéticas integradas conversión-tiempo se obtendrán utilizando como variable independiente el tiempo adimensional t/J , siendo **J** el tiempo necesario para la

reacción completa de una partícula, es decir, el obtenido para $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ (ó $\mathbf{x}_B = \mathbf{1}$). Por mayor sencillez, se expresarán analíticamente las relaciones tiempo-conversión.

Así pues, sustituyendo en [7.17] la ecuación [7.19]:

$$-4\pi\rho_B r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = \frac{bC_{Ag}}{\frac{1}{4\pi R^2 k_g} + \frac{R - r_c}{4\pi R D_e r_c} + \frac{1}{4\pi k_s r_c^2}} \quad [7.22]$$

Separando variables e integrando:

$$\frac{bC_{Ag}}{\rho_B} \int_0^t dt = \frac{1}{R^2 k_g} \int_{r_c}^R r_c^2 dr_c + \frac{1}{R D_e} \int_{r_c}^R (R - r_c) r_c dr_c + \frac{1}{k_s} \int_{r_c}^R dr_c \quad [7.23]$$

de donde:

$$t = \frac{\rho_B R}{3b k_g C_{Ag}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] + \frac{\rho_B R^2}{6b C_{Ag} D_e} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] + \frac{\rho_B R}{b C_{Ag} k_s} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right) \right] \quad [7.24]$$

Teniendo en cuenta la relación entre la conversión y el tamaño de la partícula, [7.21], se puede poner:

$$t = \frac{\rho_B R}{3b k_g C_{Ag}} [x_B] + \frac{\rho_B R^2}{6b C_{Ag} D_e} \left[1 - 3(1 - x_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x_B) \right] + \frac{\rho_B R}{b C_{Ag} k_s} \left[1 - (1 - x_B)^{\frac{1}{3}} \right] \quad [7.25]$$

Considerando el tiempo necesario para conversión completa, la ecuación [7.25] puede ponerse de la forma:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3 b k_g C_{Ag}} + \frac{\rho_B R^2}{6 b C_{Ag} D_e} + \frac{\rho_B R}{b C_{Ag} k_s} \quad [7.26]$$

o bien:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{b C_{Ag}} \left[\frac{1}{3 k_g} + \frac{R}{6 D_e} + \frac{1}{k_s} \right] \quad [7.27]$$

lo que indica, teniendo en cuenta que las tres etapas transcurren en serie, que el tiempo total de conversión puede considerarse como la suma de los tiempos necesarios si cada una de las etapas actuara de forma aislada, es decir:

$$\tau = \tau_{PG} + \tau_{CC} + \tau_{RQ} \quad [7.28]$$

estando definidos los tiempos de conversión total para cada etapa como:

$$\begin{aligned} \tau_{PG} &= \frac{\rho_B R}{3 b k_g C_{Ag}} \\ \tau_{CC} &= \frac{\rho_B R^2}{6 b C_{Ag} D_e} \\ \tau_{RQ} &= \frac{\rho_B R}{b C_{Ag} k_s} \end{aligned} \quad [7.29]$$

Sustituyendo estas ecuaciones en [7.25] y dividiendo ambos miembros por $\mathbf{J}$, se obtiene:

$$\frac{t}{\tau} = [x_B] \frac{\tau_{PG}}{\tau} + \left[1 - 3(1 - x_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x_B) \right] \frac{\tau_{CC}}{\tau} + \left[1 - (1 - x_B)^{\frac{1}{3}} \right] \frac{\tau_{RQ}}{\tau} \quad [7.30]$$

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

Obsérvese que la ecuación [7.27] permite definir un “coeficiente cinético efectivo”, k_e , que contempla la contribución de cada una de las etapas en forma de suma de resistencias:

$$\frac{1}{k_e} = \frac{1}{3k_g} + \frac{R}{6D_e} + \frac{1}{k_s} \quad [7.31]$$

y, por tanto, podría expresarse el tiempo total de conversión en función de este coeficiente como:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{b C_{Ag} k_e} \quad [7.32]$$

7.3 ECUACIÓN CINÉTICA PARA PARTÍCULAS DE TAMAÑO DECRECIENTE

Para obtener la ecuación cinética en el caso de que las partículas disminuyan su tamaño, se considera que durante la reacción se presentan sucesivamente las siguientes etapas, esquematizadas en la **Figura 7.3**:

1. Difusión del reactivo **A** a través de la película gaseosa desde el seno de la masa gaseosa hasta la superficie del sólido.
2. Reacción en la superficie entre el reactivo **A** y el sólido.

Durante la **etapa 1**, se dan los mismos condicionantes que para las partículas de tamaño constante, con lo cual la ecuación cinética podrá formularse de manera análoga:

$$(-r'_B)_1 = -\frac{1}{S} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{S} \frac{dN_A}{dt} = b k_g (C_{Ag} - C_{Ac}) \quad [7.33]$$

Sin embargo, el condicionante adicional de la disminución del tamaño de la partícula se traduce en los siguientes puntos:

- ! Como no hay capa de ceniza, el gradiente de concentración de **A** será entre su valor en el gas, C_{Ag} , y su valor en la superficie del núcleo sin reaccionar, C_{Ac} .
- ! La superficie externa, S , no es constante y, por tanto, se formulará como:

$$S = 4 \pi r_c^2 \quad [7.34]$$

! El coeficiente de transferencia de materia variará con el tamaño de la partícula, si bien su forma no ha sido aún suficientemente cuantificada. Para poder acometer la integración de la ecuación cinética ha de suponerse, pues, una relación entre el coeficiente de transferencia de materia y el radio de la partícula; para partículas pequeñas y velocidades bajas del gas (“régimen de Stokes”), se considerará, siendo D_A la difusividad molecular de **A** en el gas, que:

$$k_g = \frac{D_A}{r} \quad [7.35]$$

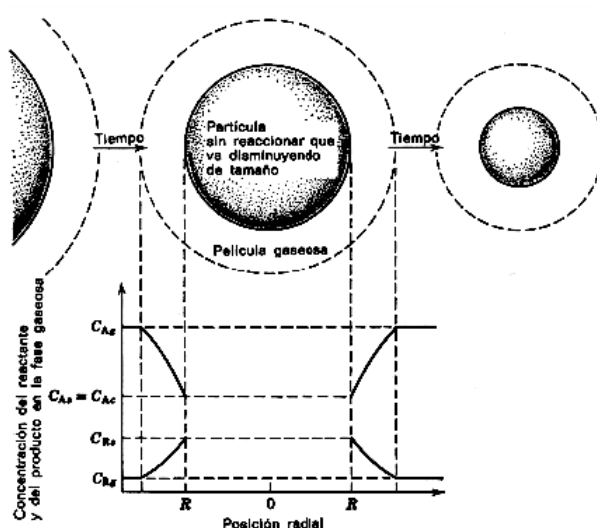


Figura 7.3: Transcurso de la reacción en partículas de tamaño decreciente.

En estas condiciones, la ecuación cinética [7.33] podrá formularse, pues, de la manera:

$$(-r_B)_1 = -\frac{dN_B}{dt} = 4 \pi r_c^2 b \frac{D_A}{r_c} (C_{Ag} - C_{Ac}) = \frac{b(C_{Ag} - C_{Ac})}{\frac{1}{4 \pi r_c D_A}} \quad [7.36]$$

Durante la **etapa 2**, se produce la reacción química superficial en idénticas condiciones que para las partículas de tamaño constante, con lo cual, la ecuación cinética es asimismo:

$$(-r_B)_2 = -\frac{dN_B}{dt} = 4\pi r_c^2 b k_s C_{Ac} = \frac{b C_{Ac}}{\frac{1}{4\pi k_s r_c^2}} \quad [7.37]$$

Considerando también ambas etapas en serie, se podrá poner la ecuación cinética global como:

$$-r_B = -\frac{dN_B}{dt} = \frac{b C_{Ag}}{\frac{1}{4\pi D_A r_c} + \frac{1}{4\pi k_s r_c^2}} \quad [7.38]$$

cuya integración lleva a:

$$t = \frac{\rho_B R^2}{2b D_A C_{Ag}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 \right] + \frac{\rho_B R}{b C_{Ag} k_s} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right) \right] \quad [7.39]$$

o bien, en función de la conversión:

$$t = \frac{\rho_B R^2}{2b D_A C_{Ag}} \left[1 - (1 - x_B)^{\frac{2}{3}} \right] + \frac{\rho_B R}{b C_{Ag} k_s} \left[1 - (1 - x_B)^{\frac{1}{3}} \right] \quad [7.40]$$

definiéndose los tiempos de conversión total para cada etapa como:

$$\tau_{PG} = \frac{\rho_B R^2}{2b C_{Ag} D_A} \quad [7.41]$$

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

7.4 ANÁLISIS DE LAS ECUACIONES CINÉTICAS: DETERMINACIÓN DE LAS ETAPAS CONTROLANTES

La determinación de las etapas controlantes de la velocidad en un proceso fluido-sólido se lleva a cabo siguiendo la conversión de las partículas sólidas y observando cómo influye la temperatura, el tiempo de reacción y el tamaño de las partículas en dicha conversión. Esta información puede obtenerse de varias maneras, que dependen de las condiciones de operación y de los medios disponibles.

Se ha constatado que la resistencia de la capa de cenizas es normalmente mayor que la de la película gaseosa, por lo que casi siempre que exista una capa de ceniza, puede considerarse despreciable la difusión a través de la película gaseosa. Cuando no existe ceniza (partícula de tamaño decreciente), suele ser necesario realizar un estudio en profundidad de la dependencia de k_g con los parámetros del sistema. Generalmente existe una dependencia entre k_g y la velocidad de la corriente gaseosa, por lo que, si se analiza la variación de la conversión con la velocidad del gas (a tiempo constante) y aquélla no es constante, puede afirmarse que existe control de la película gaseosa.

! Temperatura

En general, la etapa química depende mucho más de la temperatura que las etapas físicas. Por tanto, los resultados experimentales a distintas temperaturas pueden permitir distinguir si la etapa controlante es la de reacción química, cuya dependencia con la temperatura es exponencial según la ecuación de Arrhenius, o si es alguna de las de transporte de materia: la difusión a través de la película gaseosa suele ser directamente proporcional a la temperatura, mientras que la difusividad efectiva a través de la capa de cenizas es una función potencial del tipo $T^{2/3}$.

! Tiempo de reacción

Los resultados de las experiencias cinéticas pueden compararse con las curvas mostradas en la **Figura 7.4** para cada una de las etapas controlantes. Sin embargo, como la diferencia entre la difusión a través de la capa de cenizas y la reacción química es pequeña, los resultados pueden ser confusos si existe mucha dispersión en los datos experimentales.

! Tamaño de las partículas

El análisis de las ecuaciones que expresan el tiempo necesario para una conversión dada, indica que los tiempos siguen distintos tipos de función con respecto al tamaño inicial de las partículas.

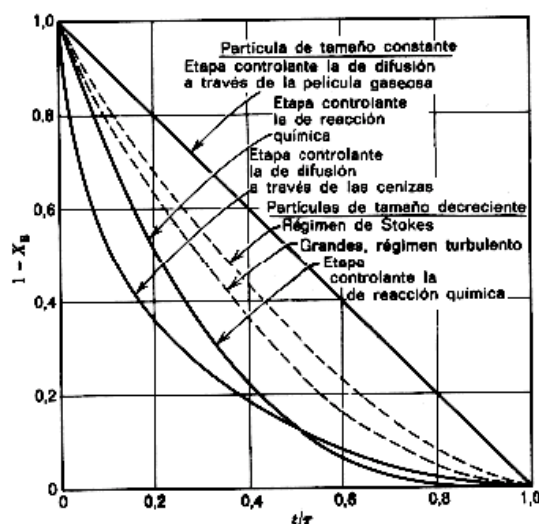


Figura 7.4: Variación de la conversión con el tiempo en reacciones fluido-sólido.

Para la difusión en la película gaseosa, se observa la relación teórica:

$$t = \varphi(R) \quad [7.42]$$

sin embargo,

$$\varphi = \varphi'\left(\frac{1}{k_g}\right) \quad [7.43]$$

y k_g depende de la superficie interfacial, es decir, del tamaño de la partícula. Generalmente se admite que esta dependencia es del tipo:

$$\frac{1}{k_g} = \varphi''(R^{0.5-1}) \quad [7.44]$$

con lo cual se tiene que:

$$t = \varphi(R^{1,5-2}) \quad [7.45]$$

Para la difusión a través de la capa de cenizas, se observa la relación teórica:

$$t = \phi(R^2) \quad [7.46]$$

mientras que para la reacción química se tiene:

$$t = \psi(R) \quad [7.47]$$

Por consiguiente, las experiencias cinéticas con diferentes tamaños de partículas permiten distinguir los procesos en los que las etapas controlantes son la química o las físicas, aunque no permiten identificar éstas individualmente (**Figura 7.5**).

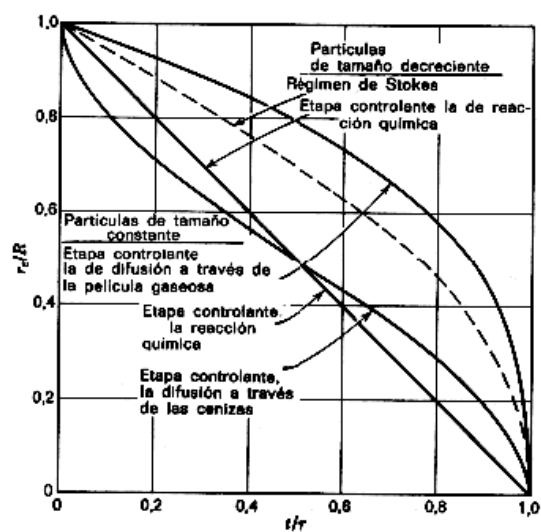


Figura 7.5: Variación del tamaño del núcleo sin reaccionar con el tiempo en reacciones fluido-sólido.

BIBLIOGRAFÍA

- * **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).

TEMA 8:

CINÉTICA HETEROGÉNEA

CATALÍTICA

ÍNDICE

8.1 CARACTERÍSTICAS DE LAS REACCIONES HETEROGÉNEAS CATALÍTICAS FLUIDO-SÓLIDO	1
8.2 PLANTEAMIENTO DEL MODELO CINÉTICO	1
8.3 VELOCIDAD DE REACCIÓN EN LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR	3
8.3.1 CONTROL DE LA REACCIÓN QUÍMICA	7
8.3.2 CONTROL DE LA ADSORCIÓN O LA DESADSORCIÓN	9
8.4 CONTRIBUCIÓN DE LA DIFUSIÓN INTERNA EN RÉGIMEN ISOTERMO	11
8.4.1 DIFUSIVIDAD EN LOS POROS	11
8.4.2 FACTOR DE EFECTIVIDAD ISOTERMO	12
8.5 CONTRIBUCIÓN DE LA DIFUSIÓN INTERNA EN RÉGIMEN NO ISOTERMO ..	18
8.5.1 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EN LAS PARTÍCULAS	18
8.5.2 FACTOR DE EFECTIVIDAD NO ISOTERMO	19
8.6 CONTRIBUCIÓN DEL TRANSPORTE EXTERNO EN RÉGIMEN ISOTERMO ...	23
8.7 CONTRIBUCIÓN DEL TRANSPORTE EXTERNO EN RÉGIMEN NO ISOTERMO	27
8.8 IDENTIFICACIÓN DE LOS REGÍMENES CINÉTICOS	29
8.8.1 OBTENCIÓN DEL COEFICIENTE CINÉTICO, CONOCIDA LA VELOCIDAD	30
8.8.2 OBTENCIÓN DE LA VELOCIDAD, CONOCIDO EL COEFICIENTE CINÉTICO	33
APÉNDICE 8.A: MECANISMOS DE DIFUSIÓN EN LOS POROS DE UN CATALIZADOR	38
APÉNDICE 8.B: MÓDULOS DE THIELE Y WEISZ PARA DISTINOS ÓRDENES DE REACCIÓN	42

8.1 CARACTERÍSTICAS DE LAS REACCIONES HETEROGÉNEAS CATALÍTICAS FLUIDO-SÓLIDO

La velocidad de un gran número de reacciones está afectada por la presencia de sustancias, llamadas **“catalizadores”**, que modifican la velocidad de reacción aún sin tratarse de los reactivos originales ni de los productos finales. La catálisis en las reacciones homogéneas no ofrece diferencias sustanciales con las reacciones correspondientes no catalizadas, por lo que se ha incluido su estudio en los apartados correspondientes a los sistemas homogéneos. Por el contrario, la presencia de catalizadores heterogéneos (sólidos) introduce numerosas variantes en el tratamiento de las reacciones sobre las que actúan. Las reacciones catalizadas por sólidos generalmente implican rupturas o uniones de alta energía y juegan un papel importante en muchos procesos industriales.

Aunque frecuentemente un catalizador puede hacer variar la velocidad de reacción en mayor o menor grado, según su **“actividad”**, para muchas reacciones la característica más importante de un catalizador es su **“selectividad”**. Se trata de la propiedad del catalizador que permite modificar la velocidad de unas reacciones determinadas, no afectando a las demás.

Aunque hay muchos problemas relacionados con los catalizadores sólidos, se considerarán sólo los diferentes aspectos sobre el modo de actuar el catalizador, en cuanto a su influencia en la forma y desarrollo de la ecuación cinética necesaria para el diseño. Se supondrá simplemente que se dispone de un catalizador determinado, con ciertas propiedades catalíticas con las que promueve una reacción específica. Se evaluará el comportamiento cinético de los reactivos en presencia de esta sustancia para obtener la ecuación cinética.

8.2 PLANTEAMIENTO DEL MODELO CINÉTICO

Desde el punto de vista cinético, la catálisis heterogénea es un fenómeno muy complejo que transcurre a través de varias etapas en serie, o incluso en paralelo. Los reactivos presentes en la fase fluida deben llegar primero a la superficie del catalizador sólido para que éste pueda manifestar su actividad superficial. Igualmente, después de la reacción superficial, los productos deben ser transportados a la fase fluida para ser arrastrados. Estos procesos de transporte han de ser tenidos en cuenta al formular la ecuación cinética global. A veces también se producen intercambios energéticos que pueden afectar a la velocidad de reacción por lo que, en su caso, tendrían que ser asimismo considerados.

Prescindiendo de las etapas de transporte de energía, las etapas que intervienen en el proceso de catálisis heterogénea con catalizadores porosos, pueden esquematizarse de la siguiente forma:

1. Transporte de reactivos desde el seno de la fase fluida hasta la superficie externa del catalizador
2. Difusión de los reactivos por los poros del catalizador
3. Adsorción (fijación de moléculas de un fluido a la superficie de un sólido) de los reactivos sobre los puntos activos de la superficie catalítica
4. Reacción química superficial en el catalizador
5. Desadsorción (adsorción inversa) de los productos desde los puntos activos de la superficie catalítica
6. Difusión de los productos por los poros del catalizador
7. Transporte de los productos desde la superficie externa del catalizador hasta el seno de la fase fluida

Con objeto de facilitar el análisis de las etapas relacionadas, pueden agruparse éstas de la siguiente forma:

- ! Etapas de transporte externo: (1) y (7)
- ! Etapas de reacción superficial: (3), (4) y (5)
- ! Etapas de difusión interna: (2) y (6)

El estudio para la obtención de la ecuación cinética se abordará tomando como base el análisis de la reacción en la superficie del catalizador. Una vez obtenida la velocidad de reacción para estas etapas superficiales, se considerarán las contribuciones de la difusión interna y del transporte externo a dicha velocidad, tanto en procesos isotermos como en procesos en que se produzca transporte de energía.

8.3 VELOCIDAD DE REACCIÓN EN LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR

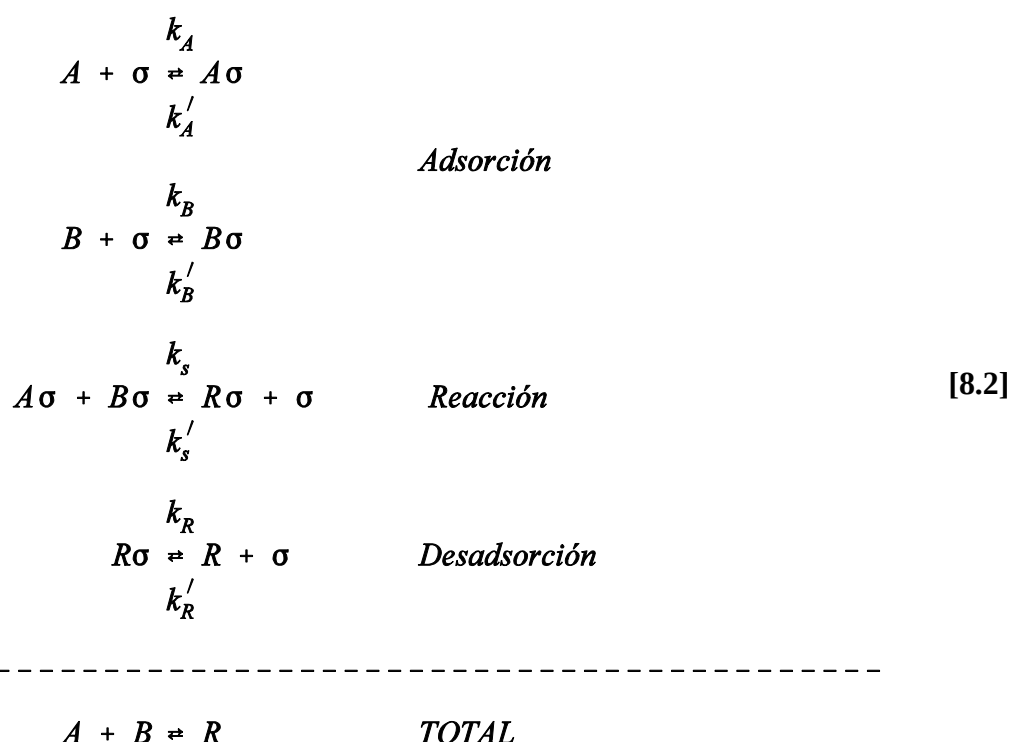
El estudio de las etapas superficiales de adsorción, reacción química y desadsorción se abordará, por mayor simplicidad, siguiendo la formulación de Langmuir-Hishelwood (1941), considerando una reacción elemental:



que se produce en las siguientes 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 desorción.

Se establece así el siguiente mecanismo:



siendo F los centros activos de la superficie catalítica.

Parece lógico suponer que la velocidad de adsorción de **A** sea proporcional a su concentración, C_A y a la fracción **(1 - 2)** de superficie sólida que permanece sin recubrir (vacía) en dicho instante, es decir:

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

Con objeto de hacer más homogénea la nomenclatura, en ocasiones se emplea el concepto de “concentración de sitios vacíos”, C_v^* , en lugar de la fracción superficial, **(1 - 2)**, poniéndose la ecuación **[8.3]** de la forma:

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

Por otra parte, y siguiendo un razonamiento análogo, la velocidad inversa habría de ser proporcional a la fracción **2** de superficie sólida cubierta, es decir:

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

o bien, denominando C_A^* a la concentración de moléculas adsorbidas sobre la superficie del catalizador:

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

En el equilibrio, ambas velocidades serán iguales, con lo cual, igualando **[8.4]** y **[8.6]** se obtendrá:

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

siendo K_A la constante de equilibrio de adsorción para el reactivo **A** sobre la superficie del catalizador, a temperatura constante.

La velocidad neta de adsorción será la diferencia entre las velocidades de adsorción y desadsorción dadas por las ecuaciones **[8.4]** y **[8.6]**, que junto con la **[8.7]** permiten poner:

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

Para el reactivo **B** se obtendrá, análogamente:

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

En cuanto al producto **R** formado, su velocidad neta de desadsorción será análoga a la de adsorción de los reactivos, pudiéndose formular como:

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

En cuanto a la etapa de reacción, se considerará que ésta se produce en la superficie del catalizador entre moléculas de ambos reactivos adsorbidos en centros activos adyacentes. En este caso, únicamente reaccionarán aquéllas moléculas de **A** que están adsorbidas en centros inmediatamente adyacentes a las moléculas adsorbidas de **B**. Si se define C_t como la concentración de centros totales, la fracción de centros adyacentes a moléculas de **A** ocupadas por moléculas de **B**, será proporcional a C_B^*/C_t , y, por tanto, podrá formularse la ecuación cinética directa de la forma:

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

Para la reacción inversa, su velocidad habría de ser proporcional a la concentración de **R** y a la fracción de centros vacíos adyacentes es proporcional, a su vez, a C_v^*/C_t , es decir:

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

Considerando ambas ecuaciones y definiendo la constante de equilibrio de la reacción como:

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

se obtiene como velocidad de reacción superficial neta:

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

Las ecuaciones cinéticas obtenidas sólo serán útiles si pueden expresarse en función de las concentraciones de los reactivos en el fluido y de la concentración de centros activos totales, C_v , que es una propiedad característica del catalizador, es decir, hay que eliminar de ellas las concentraciones adsorbidas C_A^* , C_B^* , C_R^* y C_v^* . Ello puede llevarse a cabo considerando que, en estado estacionario, todas las velocidades son iguales, pero aún así, se obtendrían ecuaciones con todos los coeficientes cinéticos y las constantes de equilibrio, que no pueden ser evaluados independientemente.

Se opta, pues, por intentar ajustar los datos experimentales a ecuaciones cinéticas simplificadas, considerando que sólo una etapa controla la velocidad. Ello reduce considerablemente el número de constantes a determinar experimentalmente sin una reducción apreciable de la precisión del modelo.

8.3.1 CONTROL DE LA REACCIÓN QUÍMICA

Si el proceso global es controlado por la reacción superficial, puede considerarse que las velocidades de adsorción y reacción son nulas, es decir:

$$\begin{aligned}
 k_A \left(C_A C_v^* - \frac{1}{K_A} C_A^* \right) &= 0 \\
 k_B \left(C_B C_v^* - \frac{1}{K_B} C_B^* \right) &= 0 \\
 -k_R \left(C_R C_v^* - \frac{1}{K_R} C_R^* \right) &= 0
 \end{aligned}
 \tag{8.15}$$

de donde:

$$\begin{aligned}
 C_A^* &= K_A C_A C_v^* \\
 C_B^* &= K_B C_B C_v^* \\
 C_R^* &= K_R C_R C_v^*
 \end{aligned}
 \tag{8.16}$$

Por otro lado, la concentración total de centros activos, C_v , será igual a:

$$C_t = C_v^* + C_A^* + C_B^* + C_R^* \tag{8.17}$$

Combinando estas cuatro últimas ecuaciones se obtendrá:

$$C_v^* = \frac{C_t}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_R C_R} \tag{8.18}$$

Si ahora se sustituyen los valores obtenidos para C_A^* , C_B^* , C_R^* y C_v^* en la ecuación [8.14] se llega a obtener, operando convenientemente:

$$-r_A = -r_A^* = k_s C_t \frac{K_A K_B C_A C_B - \frac{K_R}{K_s} C_R}{\left(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_R C_R \right)^2} \tag{8.19}$$

Si se denomina K a la constante de equilibrio de la reacción total:

$$K = \left[\frac{C_R}{C_A C_B} \right]_{eq.} \tag{8.20}$$

puede demostrarse que:

$$K = \frac{K_A K_B}{K_R} K_s \quad [8.21]$$

por la que la ecuación [8.19] se simplifica a:

$$-r_A = k_s C_t K_A K_B \frac{C_A C_B - \frac{1}{K} C_R}{\left(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_R C_R\right)^2} \quad [8.22]$$

Esta ecuación puede tener formas más simples cuando se producen ciertas condiciones:

! La adsorción es débil para todos los componentes:

El denominador de la ecuación [8.22] tiende a la unidad y la ecuación se reduce a:

$$-r_A = k_s C_t K_A K_B \left(C_A C_B - \frac{1}{K} C_R \right) = k \left(C_A C_B - \frac{1}{K} C_R \right) \quad [8.23]$$

! La reacción es irreversible y el producto se adsorbe fuertemente mientras los reactivos lo hacen débilmente:

El término $K_R C_R$ del denominador predomina sobre los demás y K se hace muy grande, con lo que [8.22] se reduce a:

$$-r_A = k_s C_t K_A K_B \frac{C_A C_B}{(K_R C_R)^2} \quad [8.24]$$

! La reacción es irreversible, no existe reactivo **B** y el producto se adsorbe fuertemente (el reactivo tiene adsorción débil):

La ecuación [8.24] se simplifica a:

$$-r_A = k_s C_t K_A \frac{C_A}{K_R C_R} \quad [8.25]$$

! La reacción es irreversible, no existe reactivo **B** y el producto se adsorbe débilmente (el reactivo **A** tiene adsorción fuerte):

La ecuación de velocidad sería análoga a la [8.25], pero de orden cero con respecto a **A**, es decir:

$$-r_A = k_s C_t K_A \frac{C_A}{K_A C_A} = k \quad [8.26]$$

8.3.2 CONTROL DE LA ADSORCIÓN O LA DESADSORCIÓN

Si el proceso global es controlado por las etapas de equilibrio superficial, puede considerarse que la velocidad de la reacción superficial (ecuación [8.14]) es nula, es decir:

$$\frac{k_s}{C_t} \left(C_A^* C_B^* - \frac{1}{K_s} C_R^* C_v^* \right) = 0 \quad [8.27]$$

de donde:

$$C_A^* = \frac{C_R^* C_v^*}{K_s C_B^*} \quad [8.28]$$

Si la etapa controlante es la adsorción de **A**, también serán nulas las velocidades de adsorción de **B** y de desadsorción de **R**:

$$\begin{aligned} k_B \left(C_B C_v^* - \frac{1}{K_B} C_B^* \right) &= 0 \\ -k_R \left(C_R C_v^* - \frac{1}{K_R} C_R^* \right) &= 0 \end{aligned} \quad [8.29]$$

de donde:

$$\begin{aligned} C_B^* &= K_B C_B C_v^* \\ C_R^* &= K_R C_R C_v^* \end{aligned} \quad [8.30]$$

Sustituyendo estos valores en [8.28] y teniendo en cuenta la relación entre las diferentes constantes de equilibrio, se obtiene:

$$C_A^* = \frac{K_A C_R C_v^*}{K C_B} \quad [8.31]$$

Con todo ello, la ecuación de velocidad de adsorción del reactivo A, [8.8], queda de la forma:

$$-r_A = k_A C_v^* \left(C_A - \frac{1}{K} \frac{C_R}{C_B} \right) \quad [8.32]$$

Se puede obtener C_v del balance de concentración total de centros activos, ecuación [8.17], por lo que operando convenientemente se obtiene, en definitiva:

$$-r_A = \frac{k_A C_t \left(C_A - \frac{1}{K} \frac{C_R}{C_B} \right)}{1 + K_B C_B + \frac{K_A}{K} \frac{C_R}{C_B} + K_R C_R} \quad [8.33]$$

Si la etapa controlante es la desadsorción de R, el procedimiento a seguir sería similar, anulando ahora las velocidades de adsorción de los reactivos, lo que permitiría obtener la ecuación:

$$-r_A = \frac{k_R C_t K \left(C_A C_B - \frac{1}{K} C_R \right)}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_R K C_A C_B} \quad [8.34]$$

8.4 CONTRIBUCIÓN DE LA DIFUSIÓN INTERNA EN RÉGIMEN ISOTERMO

Cuando el catalizador es poroso, prácticamente toda la superficie activa de las partículas catalíticas es interna. La reacción que se produce dentro de la partícula consume reactivos, lo que induce gradientes internos de concentración que pueden ser de magnitud suficiente para causar una variación significativa de la velocidad de reacción con respecto a la que se produce en la superficie del catalizador.

El tratamiento cuantitativo de la difusión interna en los poros se complica debido a su naturaleza no uniforme y al problema matemático de integrar una ecuación que combine los efectos de la difusión y de la reacción superficial, que se producen de forma simultánea. Puede simplificarse el planteamiento empleando el desarrollo realizado por Thiele (1939) utilizando un modelo geométrico simple para la partícula catalítica y considerando sólo reacciones de primer orden.

8.4.1 DIFUSIVIDAD EN LOS POROS

El transporte de materia de un reactivo **A** en el interior de un poro puede considerarse bajo el punto de vista teórico según diferentes mecanismos, tal como se desarrolla en el **Apéndice**. Sin embargo, un sólido poroso siempre tendrá una cierta distribución de tamaños de poros de geometría compleja. Ello lleva a que las expresiones teóricas desarrolladas para estimar la difusividad muchas veces no sean muy útiles. Por tanto será necesario determinar su valor por métodos experimentales, que no precisan del conocimiento del mecanismo de la difusión. Se define así una “difusividad efectiva”, D_e , a partir de un modelo de ecuación de Fick:

$$J_A = -D_e \frac{dC_A}{dz} \quad [8.35]$$

que permite obtener los valores de la difusividad del sistema (independientemente del mecanismo por el que está transcurriendo el proceso) midiendo gradientes de concentración y densidades de flujo. Este valor es el que se utilizará en la mayoría de los casos para sustituir en la ecuación cinética.

8.4.2 FACTOR DE EFECTIVIDAD ISOTERMO

Cuando en un catalizador sólido poroso se produce una reacción química superficial, tanto la difusión de las especies en el interior de los poros como la reacción química tienen lugar simultáneamente, por lo que ambos procesos interaccionan, lo que hace muy compleja la determinación de una expresión de la velocidad del proceso global. Como la velocidad de reacción superficial puede ser determinada con cierta facilidad a partir del modelo de Langmuir-Hinshelwood, se utiliza esta expresión de la velocidad como base para obtener la velocidad global (incluyendo la difusión en los poros), definiendo un “factor de efectividad”, η , a temperatura constante, de la forma:

$$\eta = \frac{\text{velocidad con efecto de la difusión}}{\text{velocidad sin efecto de la difusión}} = \frac{-r_{Ap}}{-r_{As}} \quad [8.36]$$

de tal forma que la velocidad global del proceso pueda expresarse en función de la velocidad superficial como:

$$-r_{Ap} = -\eta r_{As} \quad [8.37]$$

Si se consigue evaluar η en función de las características de la difusión y reacción en los poros, se tendrá la velocidad global, que siempre será menor que la de reacción superficial, ya que los fenómenos que se producen en el interior de los poros introducen una resistencia adicional en el proceso. Esto significa que siempre se tendrá $0 < \eta < 1$ ($\eta = 1$ para resistencia nula de la difusión en los poros).

Para simplificar el desarrollo posterior, se considerará que la reacción superficial sigue una ecuación cinética de primer orden irreversible, es decir:

$$-r_{As} = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k_s C_A \quad [8.38]$$

y que la difusión se produce a través de una lámina plana de espesor R (Figura 8.1).

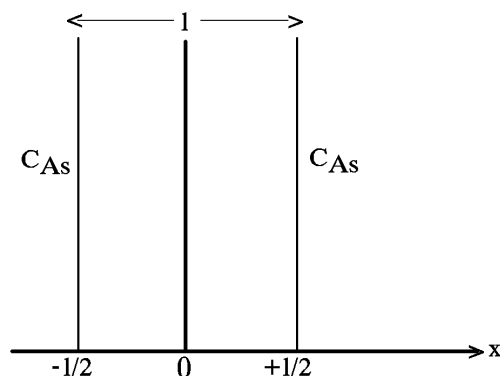


Figura 8.1 Difusión de **A** a través de una lámina plana.

El balance de materia en estado estacionario en un elemento infinitesimal de lámina Δx será:

$$\left(-D_e \frac{dC_A}{dx} \right)_x - k_s C_A = \left(-D_e \frac{dC_A}{dx} \right)_{x+\Delta x} \quad [8.39]$$

o lo que es lo mismo, suponiendo constante la difusividad efectiva:

$$D_e \frac{d^2 C_A}{dx^2} - k_s C_A = 0 \quad [8.40]$$

Integrando esta ecuación con las condiciones límites:

- ! En los extremos de la lámina la concentración del reactivo coincide con la concentración de éste en la superficie del catalizador, C_{As} , es decir:

$$\begin{aligned} x &= \pm \ell/2 \\ C_A &= C_{As} \end{aligned} \quad [8.41]$$

- ! En el centro de la lámina no hay flujo neto de sustancias, es decir:

$$\begin{aligned} x &= 0 \\ \frac{dC_A}{dx} &= 0 \end{aligned} \quad [8.42]$$

se obtendrá:

$$C_A = C_{As} \frac{\cosh \left(Th \cdot \frac{x}{\ell/2} \right)}{\cosh (Th)} \quad [8.43]$$

siendo:

$$Th = \frac{\ell}{2} \sqrt{\frac{k_s}{D_e}} \quad [8.44]$$

el denominado “**módulo de Thiele**”.

Una vez obtenido el perfil de concentraciones, puede evaluarse la velocidad de reacción - r_{Ap} calculando la velocidad de difusión del reactivo hacia el interior de la lámina, es decir a $\ell/2$:

$$-r_{Ap} = D_e \frac{\left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{x=\ell/2}}{\frac{\ell}{2}} = \frac{D_e C_{As} Th}{\left(\frac{\ell}{2} \right)^2} \operatorname{tgh} (Th) \quad [8.45]$$

obteniéndose entonces para el factor de efectividad:

$$\eta = \frac{\frac{D_e C_{As} Th}{\left(\frac{\ell}{2} \right)^2} \operatorname{tgh} (Th)}{k_s C_{As}} = \frac{Th \operatorname{tgh} (Th)}{Th^2} = \frac{1}{Th} \operatorname{tgh} (Th) \quad [8.46]$$

Generalizando este tratamiento a geometría cilíndrica se obtiene:

$$\eta = \frac{1}{Th} \frac{I_1(2Th)}{I_0(2Th)}$$

$$Th = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{k_s}{D_e}}$$
[8.47]

siendo I_0 e I_1 funciones de Bessel.

Para geometría esférica:

$$\eta = \frac{1}{Th} \left(\frac{1}{\tanh(3Th)} - \frac{1}{3Th} \right)$$

$$Th = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_s}{D_e}}$$
[8.48]

Comparando las ecuaciones para el módulo de Thiele de las tres geometrías, puede observarse que definiendo una longitud característica, L , como la relación entre el volumen y la superficie de la partícula:

$$L = \frac{V_p}{S_p}$$
[8.49]

se podrá definir un módulo de Thiele generalizado para cualquier geometría:

$$Th = L \sqrt{\frac{k_s}{D_e}}$$
[8.50]

Obsérvese que el módulo de Thiele representa la relación entre la velocidad de la reacción química y el proceso difusivo en los poros. Valores muy pequeños del mismo indican que no influye el proceso difusivo; valores altos implican una mayor influencia de la difusión en los

poros y, por tanto, un menor factor de efectividad. Debe destacarse asimismo que esta definición de módulo de Thiele sólo es válida para una ecuación cinética concreta, en este caso, de primer orden. Otras cinéticas darían un módulo de Thiele diferente (ver **Apéndice**).

Si se representa el factor de efectividad frente al módulo de Thiele se obtiene una gráfica como la que muestra la **Figura 8.2**.

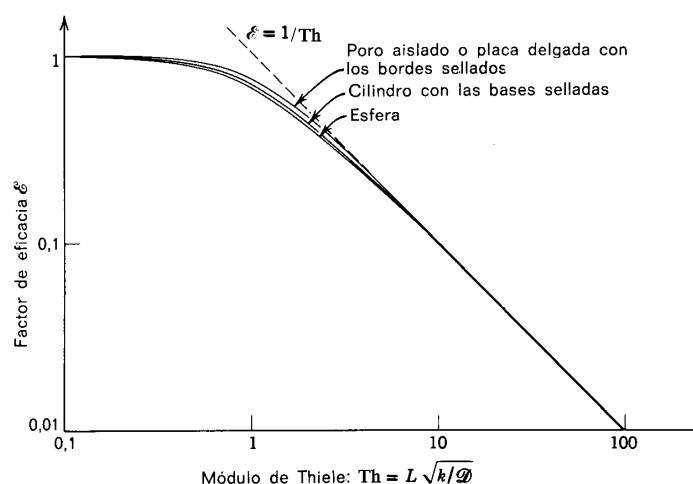


Figura 8.2 Factor de efectividad isoterma frente al módulo de Thiele.

A partir de esta representación gráfica puede deducirse que:

- ! Los valores de **0** para las tres geometrías presentan una notable coincidencia, por lo que puede tomarse de forma aproximada, para cualquier geometría, la ecuación:

$$\eta = \frac{\tanh(Th)}{Th} \quad [8.51]$$

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

$$\tanh(Th) \approx Th \quad [8.52]$$

con lo cual:

$$\eta = 1 \quad [8.53]$$

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

$$\tanh(Th) \approx 1 \quad [8.54]$$

con lo cual:

$$\eta = \frac{1}{Th} \quad [8.55]$$

El desarrollo realizado hasta ahora permitirá conocer la influencia de la difusión en los poros sobre la velocidad de la reacción calculando el módulo de Thiele y, por tanto, el factor de efectividad. Ello supone el conocimiento previo del coeficiente cinético, k_s , lo que generalmente sucede cuando se pretende el diseño de un reactor. Sin embargo, cuando se desea determinar este coeficiente cinético en el laboratorio, se parte de valores medidos de velocidades globales de reacción, $(-r_{Ap})_{obs.}$, y se pretende determinar el coeficiente cinético k_s .

Si se sigue considerando una cinética de primer orden irreversible, su ecuación podrá ponerse como:

$$(-r_{Ap})_{obs.} = k_s C_A \eta \quad [8.56]$$

Por otro lado, de la definición del módulo de Thiele (ecuación [8.50]):

$$k_s = \frac{Th^2}{L^2} D_e \quad [8.57]$$

deduciéndose de ambas ecuaciones que:

$$\frac{(-r_{Ap})_{obs.} L^2}{D_e C_A} = \eta Th^2 = Wz \quad [8.58]$$

donde todo el primer miembro está formado por magnitudes observables y se denomina “**módulo de Weisz**”, Wz , que es útil para interpretar experimentos, ya que permitirá construir gráficas $0 - Wz$ que pueden utilizarse directamente para determinar la importancia de la difusión interna. Considerando las condiciones extremas del proceso:

! Para una muy baja resistencia en los poros, ($Wz < 0,15$), $0 = 1$ y, por tanto:

$$k_s = \frac{(-r_{Ap})_{obs.}}{C_A} \quad [8.59]$$

! Para una fuerte resistencia en los poros ($Wz > 7$), $\Theta = 1/Th$ y, por tanto:

$$k_s = \frac{(-r_{Ap})_{obs.}^2 L^2}{D_e C_A^2} \quad [8.60]$$

8.5 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. El tratamiento cuantitativo de este fenómeno se lleva a cabo de forma análoga al realizado para los sistemas isotérmicos, con la diferencia de que será necesario combinar con el balance de materia un balance de energía.

8.5.1 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EN LAS PARTÍCULAS

El transporte molecular de energía a través de un sólido puede expresarse mediante la ley de Fourier:

$$q = -k \frac{dT}{dz} \quad [8.61]$$

siendo:

q: densidad de flujo de energía [kcal/hÅm²]

k: conductividad térmica [kcal/hÅmÅ°C]

En una partícula de catalizador, el valor de **k** se ve afectado por numerosas variables: porosidad, presión, temperatura, etc. La teoría del transporte de energía en materiales porosos no se ha desarrollado al mismo grado que la del transporte de materia, por lo que todavía no es posible predecir **k** con precisión a partir de las propiedades de las fases fluida y sólida. Por tanto,

a efectos prácticos suele definirse una “conductividad térmica efectiva”, k_e , a partir de un modelo de ecuación de Fourier:

$$q = -k_e \frac{dT}{dz} \quad [8.62]$$

que permite obtener los valores de la conductividad térmica del sistema midiendo gradientes de temperatura y densidades de flujo de energía. Este valor es el que se utilizará en la mayoría de los casos para operar con los sistemas no isotermos.

8.5.2 FACTOR DE EFECTIVIDAD NO ISOTERMO

El efecto combinado del transporte de materia y energía sobre la velocidad de reacción superficial puede seguir representándose mediante la definición general del factor de efectividad isoterma (ecuación [8.36]), evaluando éste de forma similar, pero teniendo en cuenta ahora un balance de energía adicional.

Si se considera el modelo isoterma, con una ecuación cinética de primer orden irreversible con un calor de reacción $(-\Delta H)$ y el transporte de energía a través de una lámina plana de longitud $l/2$ y conductividad térmica k_e , constante, a cuyos extremos la temperatura es T_s , el balance de energía podrá expresarse de la forma:

$$-k_e \frac{d^2T}{dx^2} - (-\Delta H) k_s C_A = 0 \quad [8.63]$$

siendo las condiciones límites:

$$\begin{aligned} x &= \pm l/2 \\ T &= T_s \end{aligned} \quad [8.64]$$

$$\begin{aligned} x &= 0 \\ \frac{dT}{dx} &= 0 \end{aligned} \quad [8.65]$$

Si se tiene en cuenta el balance de materia (ecuación [8.40]), se podrá poner:

$$D_e \frac{d^2 C_A}{dx^2} = - \frac{k_e}{(-\Delta H)} \frac{d^2 T}{dx^2} \quad [8.66]$$

Si se integra esta ecuación utilizando primero las condiciones límites de materia y volviendo a integrar utilizando las condiciones límites de energía, se obtiene:

$$T - T_s = \frac{(-\Delta H) D_e}{k_e} (C_{As} - C_A) \quad [8.67]$$

Este resultado es válido para cualquier tipo de ecuación cinética, ya que al igualar los dos balances se elimina el término de velocidad. Por otra parte, la máxima diferencia de temperatura en la partícula se obtiene para $C_A = 0$, con lo cual:

$$(\Delta T)_{máx.} = \frac{(-\Delta H) D_e C_{As}}{k_e} \quad [8.68]$$

parámetro de calor de reacción que es nulo para las operaciones isotérmicas.

Para obtener el factor de efectividad habrá que sustituir la ecuación [8.67] en el balance de materia, [8.40], o en el balance de energía, [8.63], pero esto no resolvería el problema planteado, ya que se obtendría una ecuación diferencial no lineal, debido a la dependencia no lineal de k_s con la temperatura:

$$k_s = k_{so} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad [8.69]$$

siendo sólo posible una solución numérica de la ecuación, que fue obtenida por Weisz y Hicks (1962) en función de tres parámetros adimensionales:

T Módulo de Thiele, a $T = T_s$:

$$(Th)_s = L \sqrt{\frac{(k_s)_s}{D_e}} \quad [8.70]$$

donde el coeficiente cinético k_s se evalúa a la temperatura de la superficie del catalizador, T_s .

! Módulo de Arrhenius:

$$\gamma = \frac{E}{RT_s} \quad [8.71]$$

! Parámetro de calor de reacción (que coincide con $(\beta) T_{\text{máx.}}/T_s$):

$$\beta = \frac{(-\Delta H) D_e C_{As}}{k_e T_s} \quad [8.72]$$

teniéndose que, para reacciones exotérmicas, $\beta > 0$, mientras que para reacciones endotérmicas, $\beta < 0$.

En la **Figura 8.3** se muestra una representación del factor de efectividad no isotermo en función del módulo de Thiele no isotérmico, para diferentes valores de β , a $\gamma = 20$.

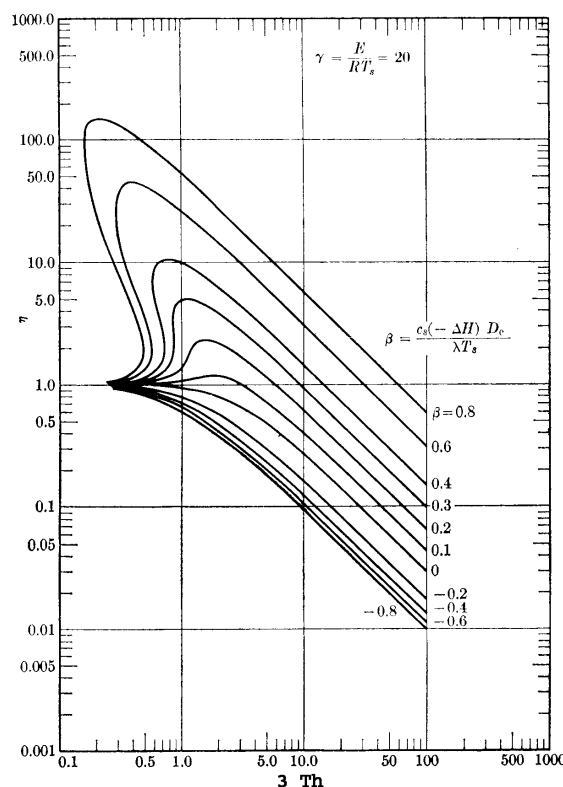


Figura 8.3 Factor de efectividad no isotermo en función del módulo de Thiele.

De esta gráfica puede deducirse lo siguiente:

- ! Para reacciones exotérmica ($\beta > 0$), el factor de efectividad y, por tanto, la velocidad de reacción global, son mayores que para reacciones isotermas que transcurren 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. Esto es debido a que la dependencia con la generación de energía es una función fuertemente no lineal de la temperatura (ley de Arrhenius) y puede dar múltiples soluciones matemáticas. Físicamente ésto significa un 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. Las reacciones endotérmicas no presentan este comportamiento.

En definitiva, una vez obtenido el factor de efectividad no isotermo, η_s , puede determinarse la velocidad de reacción mediante la expresión:

$$-r_{Ap} = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k_s C_{As} \eta_s \quad [8.73]$$

basada en los valores de k_s y C_{As} a la temperatura de la superficie de la partícula, T_s .

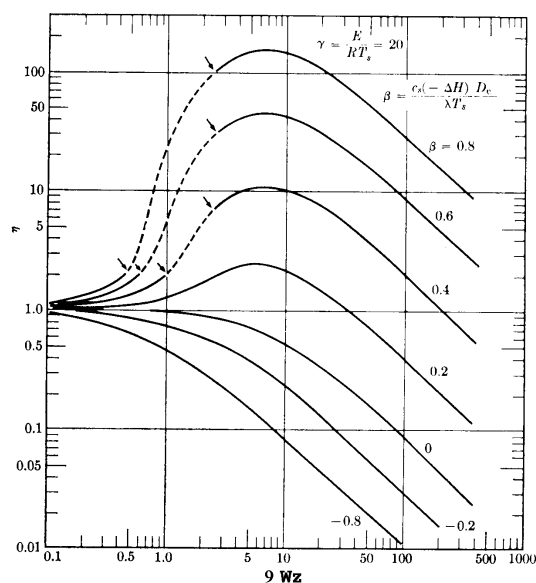


Figura 8.4 Factor de efectividad no isotermo en función del módulo de Weisz.

Si se desea determinar el coeficiente cinético a partir de valores medidos de velocidades globales de reacción a una temperatura T_s , se utilizará el módulo de Weisz para calcular O_s a partir de gráficos O_s - Wz no isotermos, como el que se muestra en la **Figura 8.4**.

8.6 CONTRIBUCIÓN DEL TRANSPORTE EXTERNO EN RÉGIMEN ISOTERMO

Para que una partícula pueda ejercer su actividad catalítica, los reactivos han de llegar a su superficie. La transferencia de un reactivo desde el seno del fluido a la superficie del catalizador depende la fuerza impulsora (diferencia de concentraciones), de la velocidad y las propiedades físicas del fluido (coeficiente de transferencia de materia) y de la velocidad de la reacción sobre el catalizador (coeficiente cinético). En cualquier caso, 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.

Si se considera que la reacción que se produce sobre la superficie del catalizador sigue una cinética irreversible de primer orden, se podrá poner:

$$-r_{As} = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k_s C_{As} \quad [8.74]$$

Por otro lado, la desaparición de **A** puede expresarse también como la velocidad de transporte de **A** desde el seno del fluido hasta la superficie del catalizador:

$$-r'_{As} = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = k_g (C_{Ag} - C_{As}) \quad [8.75]$$

donde:

k_g : coeficiente de transferencia de materia [m/s].

C_{Ag} : concentración de **A** en el seno del fluido [mol/l]

C_{As} : concentración de **A** en la superficie catalítica [mol/l]

Con objeto de poner esta ecuación en unidades de volumen, se suele definir el parámetro de superficie específica:

$$a = \frac{S_p}{V_p} = \frac{1}{L} \quad [8.76]$$

que, como puede observarse, coincide con el inverso de la longitud característica definida por la ecuación [8.49]. Se tendrá así:

$$-r_{As} = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k_g a (C_{Ag} - C_{As}) \quad [8.77]$$

En estado estacionario las dos velocidades han de ser iguales por lo que, si se expresa esta igualdad en forma de cocientes entre fuerzas impulsoras y resistencias, se tendrá:

$$-r_{As} = \frac{(C_{Ag} - C_{As})}{\frac{1}{k_g a}} = \frac{C_{As}}{\frac{1}{k_s}} \quad [8.78]$$

o bien, sumando numeradores y denominadores:

$$-r_{As} = \frac{C_{Ag}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{1}{k_s}} = k_o C_{Ag} \quad [8.79]$$

pudiéndose considerar un coeficiente global k_o para ambos procesos, definido como:

$$\frac{1}{k_o} = \frac{1}{k_g a} + \frac{1}{k_s} \quad [8.80]$$

Obsérvese que los coeficientes de transferencia de materia k_g ó $k_g a$ dependen del flujo y de la distribución geométrica del fluido y las partículas catalíticas, es decir, dependen del tipo de reactor. Esto ha llevado a correlacionar empíricamente estos coeficientes con las condiciones del flujo, expresándose comúnmente en términos de “factores j_D ”, cuya forma genérica es:

$$j_D = f(k_g, \text{módulos adimensionales}) \quad [8.81]$$

variando la función para cada tipo de reactor.

Con objeto de comparar la ecuación de velocidad obtenida para la contribución del transporte externo con la ecuación que expresa la contribución de la difusión interna, algunos autores (Levenspiel) definen un “factor de efectividad” para transporte externo, ϵ , de la forma:

$$-r_{As} = k_o C_{Ag} = k_s \epsilon C_{Ag} \quad [8.82]$$

con lo cual:

$$\epsilon = \frac{k_o}{k_s} = \frac{k_g a}{k_s + k_g a} = \frac{\frac{k_g}{L}}{k_s + \frac{k_g}{L}} = \frac{1}{\frac{k_s L}{k_g} + 1} \quad [8.83]$$

o bien, en función del módulo de Thiele:

$$\epsilon = \frac{\frac{k_g L}{D_e} \cdot \frac{1}{Th^2}}{1 + \frac{k_g L}{D_e} \cdot \frac{1}{Th^2}} = \frac{\frac{k_g L}{D_e}}{Th^2 + \frac{k_g L}{D_e}} \quad [8.84]$$

Tal como está definido este factor de efectividad, puede decirse que:

- ! Si controla la reacción química, se tendrá que $1/k_s \gg 1/k_g a$ o, lo que es lo mismo, $k_g a \gg k_s$, con lo cual:

$$\epsilon = 1$$

$$-r_{As} = k_s C_{Ag} \quad [8.85]$$

- ! Si controla el transporte externo, se tendrá que $1/k_g a \gg 1/k_s$ o, lo que es lo mismo, $k_s \gg k_g a$, con lo cual:

$$\epsilon = \frac{k_g/L}{k_s} \quad [8.86]$$

$$-r_{As} = \frac{k_g}{L} C_{Ag}$$

pudiéndose expresar en este caso el factor de efectividad en función del módulo de Thiele de la forma:

$$\epsilon = \frac{k_g/L}{k_s} = \frac{k_g L}{D_e} \cdot \frac{1}{Th^2} \quad [8.87]$$

El desarrollo realizado hasta ahora permitirá conocer la influencia del transporte externo sobre la velocidad de reacción, conocidos los coeficientes de transferencia de materia, k_g , y cinético, k_s , lo que generalmente sucede cuando se pretende el diseño de un reactor. Sin embargo, cuando se desea determinar el coeficiente cinético en el laboratorio, se parte de valores medidos de velocidades globales de reacción, $(-r_{As})_{obs.}$, y se pretende determinar el coeficiente cinético k_s .

Si se sigue considerando una cinética de primer orden irreversible, su ecuación podrá ponerse como:

$$(-r_{As})_{obs.} = k_o C_{Ag} \quad [8.88]$$

Los datos de velocidad permitirán obtener k_o y conociendo el coeficiente de transferencia de materia, k_g , se podrá determinar k_s mediante la ecuación [8.80].

8.7 CONTRIBUCIÓN DEL TRANSPORTE EXTERNO EN RÉGIMEN NO ISOTERMO

En los procesos de transporte externo también podrá existir una diferencia de temperatura entre el seno del fluido y la superficie del catalizador. Su magnitud dependerá del coeficiente de transmisión de calor entre el fluido y la partícula, del coeficiente cinético y del calor de reacción.

El coeficiente de transmisión de calor, h , se define en términos de la fuerza impulsora (diferencia de temperatura) mediante la ecuación:

$$q = h (T_s - T_g) \quad [8.89]$$

siendo:

- q: densidad de flujo de energía [cal/hAm²]
 h: coeficiente de transmisión de calor [cal/hAm²°C]
 T_s: temperatura de la superficie catalítica [°C]
 T_g: temperatura del fluido [°C]

Obsérvese que los coeficientes de transmisión de calor también dependen del flujo y de la distribución geométrica del fluido y las partículas catalíticas, es decir, dependen del tipo de reactor. Por ello se han correlacionado asimismo empíricamente estos coeficientes con las condiciones del flujo, expresándose comúnmente en términos de “factores j_H”, cuya forma genérica es:

$$j_H = f(h, \text{módulos adimensionales}) \quad [8.90]$$

variando la función para cada tipo de reactor.

Utilizando la superficie específica, **a**, para poner la ecuación en unidades de volumen, se tendrá:

$$Q = ha (T_s - T_g) = \frac{h}{L} (T_s - T_g) \quad [8.91]$$

Por otro lado, la energía que intercambia la partícula debido a la reacción química que se produce sobre su superficie podrá ponerse como:

$$Q = (-\Delta H) (-r_{As}) \quad [8.92]$$

En estado estacionario ambas cantidades de energía deben coincidir y, por tanto, igualando las ecuaciones [8.91] y [8.92] y teniendo en cuenta la dependencia del coeficiente cinético con la temperatura según la ecuación de Arrhenius:

$$ha (T_s - T_g) = (-\Delta H) (-r_{As}) = (-\Delta H) k_{so} e^{-\frac{E}{R T_s}} C_{As} \quad [8.93]$$

Esta ecuación, junto con el balance de materia expresado de la forma:

$$(-r_{As}) = k_g a (C_{Ag} - C_{As}) = k_{so} e^{-\frac{E}{R T_s}} C_{As} \quad [8.94]$$

puede ser resuelta numéricamente para obtener los valores de C_{As} y T_s , conocido el coeficiente cinético, lo que permite obtener la ecuación de velocidad.

Si se conoce la velocidad y se pretende calcular el coeficiente cinético y T_s , se utilizan las ecuaciones:

$$(-r_A)_{obs.} = \frac{ha}{(-\Delta H)} (T_s - T_g) \quad [8.95]$$

$$(-r_A)_{obs.} = k_g a (C_{Ag} - C_{As}) \quad [8.96]$$

$$(-r_A)_{obs.} = k_s C_{As} \quad [8.97]$$

Por otro lado, combinando las ecuaciones [8.93] y [8.94] puede obtenerse:

$$T_s - T_g = \frac{(-\Delta H) k_g}{h} (C_{Ag} - C_{As}) \quad [8.98]$$

expresión que puede usarse para evaluar la diferencia de temperaturas a partir de la diferencia de concentraciones, o viceversa.

Es necesario tener en cuenta que 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.

8.8 IDENTIFICACIÓN DE LOS REGÍMENES CINÉTICOS

Como se ha estudiado, sobre la velocidad de reacción en la superficie del catalizador pueden influir, tanto la difusión interna como el transporte externo, así como los gradientes de temperatura internos y externos. Por tanto, la interpretación de los datos cinéticos es muy compleja y exige el conocimiento de numerosas variables.

Para una reacción particular, que se supondrá de primer orden para facilitar los cálculos, se conocerán sus parámetros térmicos (E y $-H$), los parámetros de catalizador (D_e , k_e y L) y el medio en que se encuentra (C_{Ag} , T_g , h y k_g). En estas condiciones pueden darse dos situaciones diferentes:

- ! Se mide la velocidad de reacción ($-r_{As}$ conocida) y se desea obtener el coeficiente cinético, así como los valores de concentraciones y temperaturas.
- ! Se conoce el coeficiente cinético (k_s 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, por lo que a continuación se esquematizan las respectivas formas de proceder en cada uno de los casos.

8.8.1 OBTENCIÓN DEL COEFICIENTE CINÉTICO, CONOCIDA LA VELOCIDAD

Etapla 1: Cálculo de la temperatura en la superficie del catalizador:

A partir de la ecuación [8.95] se tendrá:

$$T_s = T_g + \frac{(-\Delta H)(-r_{As})L}{h} \quad [8.99]$$

Etapla 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:

$$C_A T = \frac{P}{R} = cte \quad [8.100]$$

por lo que:

$$C_{Ag} T_g = C_{As} T_s \quad [8.101]$$

de donde:

$$C_{As} = C_{Ag} \left(\frac{T_g}{T_s} \right) \quad [8.102]$$

Etapla 3: Cálculo de la resistencia al transporte externo:

Si no hay resistencia al transporte externo, la velocidad podrá expresarse como:

$$-r_{As} = \frac{k_g}{L} C_{Ag} \quad [8.103]$$

por lo que la fracción de resistencia debida al transporte externo será:

$$TE = \frac{\frac{-r_{As}}{\frac{k_g C_{Ag}}{L}}}{\frac{k_g C_{Ag}}{L}} = \frac{(-r_{As}) L}{k_g C_{Ag}} \quad [8.104]$$

La resistencia que opone la película externa a la reacción química será:

$$RQ = 1 - TE \quad [8.105]$$

y el valor corregido de la concentración en la superficie del catalizador podrá ponerse como:

$$C'_{As} = C_{As} (1 - TE) \quad [8.106]$$

Etapla 4: Cálculo de la influencia de la difusión interna:

Se obtiene el módulo de Weisz:

$$W_Z = \frac{(-r_{As}) L^2}{D_e C'_{As}} \quad [8.107]$$

y el gradiente máximo de temperatura en el interior de la partícula (ecuación [8.68]):

$$(\Delta T)_{\text{máx.}} = \frac{(-\Delta H) D_e C'_{As}}{k_e} \quad [8.108]$$

Obtenido este valor, puede calcularse asimismo la temperatura en el centro de la partícula:

$$T_c = T_s + (\Delta T)_{\text{máx.}} \quad [8.109]$$

Si el módulo de Weiz 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 **0** a partir de los gráficos **0 - Wz** no isotermos en función de los parámetros:

$$\beta = \frac{(\Delta T)_{\text{máx.}}}{T_s} = \frac{(-\Delta H) D_e C'_{As}}{k_e T_s} \quad [8.110]$$

$$\gamma = \frac{E}{RT_s} \quad [8.111]$$

Etapas 5: Cálculo del coeficiente cinético:

Obtenido el factor de efectividad, **0**, a la temperatura de la superficie del catalizador, T_s , **0_s**, se podrá calcular el coeficiente cinético a partir de la ecuación [8.56] como:

$$(k_s)_{T_s} = \frac{(-r_{As})}{C'_{As} \eta_s} \quad [8.112]$$

Etapas 6: Corrección del coeficiente cinético con la temperatura:

Suponiendo válida la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_o e^{-\frac{E}{R T}} \quad [8.113]$$

para dos temperaturas, T_g y T_s se podrá poner:

$$\frac{(k_s)_{T_g}}{(k_s)_{T_s}} = \frac{e^{-\frac{E}{R T_g}}}{e^{-\frac{E}{R T_s}}} \quad [8.114]$$

de donde:

$$(k_s)_{T_g} = (k_s)_{T_s} e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_s} \right)} \quad [8.115]$$

Etap 7: Corrección del factor de efectividad con la temperatura:

La ecuación cinética a la temperatura T_g será, a partir de la ecuación [8.56]:

$$-r_{As} = (k_s)_{T_g} \eta_g C_{Ag} \quad [8.116]$$

de donde:

$$\eta_g = \frac{(-r_{As})}{(k_s)_{T_g} C_{Ag}} \quad [8.117]$$

8.8.2 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:

Etap 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:

$$Th = L \sqrt{\frac{k_s}{D_e}} \quad [8.118]$$

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 **0** a partir de los gráficos **0 - Th** no isoterms en función de los parámetros:

$$\beta = \frac{(-\Delta H) D_e C_{As}}{k_e T_s} = \frac{(\Delta T)_{máx.}}{T_s} \quad [8.119]$$

$$\gamma = \frac{E}{RT_s} \quad [8.120]$$

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 [8.109]:

$$T_c = T_s + (\Delta T)_{máx.} \quad [8.121]$$

Etapla 2: Ratificación de la temperatura supuesta:

A partir de la ecuación [8.95] puede obtenerse la temperatura de la superficie del catalizador, ya que:

$$\eta_s k_s C_{As} = \frac{h}{(-\Delta H) L} (T_s - T_g) \quad [8.122]$$

de donde:

$$T_s = T_g + \frac{\eta_s k_s C_{As} (-\Delta H) L}{h} \quad [8.123]$$

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 [8.115] y [8.102]:

$$(k_s)_{T_s} = (k_s)_{T_g} e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_g} \right)} \quad [8.124]$$

$$C_{As} = C_{Ag} \left(\frac{T_g}{T_s} \right) \quad [8.125]$$

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 [8.56]:

$$-r_{As} = (k_s)_{T_s} \eta_s C_{As} \quad [8.126]$$

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 [8.56] y [8.77]:

$$-r_{As} = k_s \eta_s C_{As} \quad [8.127]$$

$$-r_{As} = \frac{k_g}{L} (C_{Ag} - C_{As}) \quad [8.128]$$

Igualando ambas ecuaciones, sumando numeradores y denominadores y definiendo un factor de efectividad global, **N**, se tendrá, para una temperatura **T_s**:

$$-r_{As} = k_s \phi_s C_{Ag} = \frac{k_s C_{Ag}}{\frac{1}{\eta_s} + \frac{k_s}{k_g/L}} = \frac{k_s C_{Ag}}{\frac{1}{\eta_s} + \frac{1}{\epsilon_s}} \quad [8.129]$$

de donde:

$$\frac{1}{\phi_s} = \frac{1}{\eta_s} + \frac{1}{\epsilon_s} \quad [8.130]$$

La fracción de resistencia debida al transporte externo podrá entonces calcularse de la forma:

$$TE = \frac{\frac{1}{\epsilon_s}}{\frac{1}{\eta_s} + \frac{1}{\epsilon_s}} = \frac{1}{\frac{\epsilon_s}{\eta_s} + 1} = \frac{1}{\frac{k_g}{k_s L \eta_s} + 1} \quad [8.131]$$

Etapla 6: Cálculo de la concentración en la superficie del catalizador:

Si el transporte externo no es importante, los resultados obtenidos hasta la **etapla 4** son válidos. En caso contrario, será necesario recalcular **C_{As}**, que a partir de las ecuaciones [8.127] y [8.128] resulta:

$$C_{As} = \frac{C_{Ag}}{\frac{k_s L \eta_s}{k_g} + 1} \quad [8.132]$$

teniendo que repetirse el cálculo de la **etapla 1** para obtener un nuevo valor de **0_s**,

Etapla 7: Obtención de la velocidad de reacción:

Cuando se ha encontrado la C_{As} correcta, podrá calcularse la velocidad de reacción mediante la ecuación [8.56]:

$$-r_{As} = (k_s)_{T_s} \eta_s C_{As} \quad [8.133]$$

Parte 3: *Consideración del transporte externo en presencia de gradiente de temperatura externo:*

Etapas 8: Cálculo de la velocidad de reacción:

Si la fracción de resistencia debida al transporte externo, calculada mediante la expresión [8.131], no es despreciable, y además se ha obtenido que $T_s \dots T_g$, habrán de satisfacerse simultáneamente las dos ecuaciones, [8.129] y [8.95]:

$$-r_{As} = k_s \phi_s C_{Ag} = \frac{k_s C_{Ag}}{\frac{1}{\eta_s} + \frac{1}{\epsilon_s}} \quad [8.134]$$

$$-r_{As} = \frac{(T_s - T_g) h}{(-\Delta H) L} \quad [8.135]$$

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.

APÉNDICE 8.A: MECANISMOS DE DIFUSIÓN EN LOS POROS DE UN CATALIZADOR

El transporte de materia de un reactivo **A** en el interior de un poro de una partícula catalítica puede explicarse mediante tres mecanismos diferentes:

! Difusión molecular:

Cuando el recorrido libre medio de las moléculas de **A** es muy pequeño comparado con el diámetro del poro, su movimiento apenas se ve afectado por los choques con las paredes, por lo que éstas pueden ser ignoradas, expresándose la densidad de flujo de **A** según la ley de Fick:

$$J_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad [8.136]$$

siendo D_{AB} la difusividad molecular de **A**.

Para evaluar la difusividad molecular en mezclas binarias de gases se suele utilizar la ecuación de Chapman-Enskog, desarrollada a partir de la teoría cinética de los gases:

$$D_{AB} = 0,0018583 \frac{T^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{\frac{1}{2}}}{P_t \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}} \quad [8.137]$$

donde:

D_{AB} : difusividad molecular [cm^2/s]

T : temperatura [K]

M_i : pesos moleculares de **A** y **B** [g/mol]

P_t : presión total del gas [atm]

F_{AB} : constante de Lennard-Jones, tabulada [Å]

S_{AB} : integral de colisión, tabulada para valores de $k_B T / \epsilon_{AB}$, siendo ϵ_{AB} otra constante de Lennard-Jones, tabulada, y k_B la constante de Boltzmann.

! Difusión de Knudsen:

Cuando el diámetro del poro es muy pequeño comparado con el recorrido libre medio de las moléculas de **A**, su movimiento apenas se ve afectado por los choques con las demás moléculas, sino sólo por los choques con las paredes. En este caso, la densidad de flujo de **A** también se expresa mediante una expresión formalmente análoga a la ley de Fick:

$$J_A = -D_{KA} \frac{dC_A}{dz} \quad [8.138]$$

siendo D_{KA} la denominada “difusividad de Knudsen” de **A**.

Para evaluar la difusividad de Knudsen suele utilizarse la ecuación desarrollada a partir de la teoría cinética de los gases:

$$D_{KA} = 9,70 \cdot 10^3 \, r \sqrt{\frac{T}{M_A}} \quad [8.139]$$

siendo:

D_{KA} : difusividad de Knudsen [cm^2/s]

r : radio del poro [cm]

T : temperatura [K]

M_A : peso molecular de **A** [g/mol]

! Difusión combinada:

Cuando el diámetro del poro es del mismo orden de magnitud que el recorrido libre medio de las moléculas de **A**, en muchas ocasiones (ciertos catalizadores, operaciones a presión) contribuyen de forma conjunta al transporte de materia, tanto la difusión molecular como la difusión de Knudsen. En este caso se ha propuesto asimismo una ecuación formalmente análoga a la ley de Fick:

$$J_A = -D \frac{dC_A}{dz} \quad [8.140]$$

donde D es la difusividad combinada, que puede ponerse en función de las difusividades molecular y de Knudsen de la forma:

$$\frac{1}{D} = \frac{1 - y_A \left(1 + \frac{N_B}{N_A} \right)}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}} \quad [8.141]$$

siendo y_A la fracción molar de **A**. Esta ecuación se simplifica si el sistema es binario y se produce una contradifusión equimolecular ($N_B = -N_A$) en estado estacionario, a:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}} \quad [8.142]$$

! Difusión configuracional:

Cuando el tamaño molecular de **A** es del mismo orden de magnitud que el diámetro del poro, el transporte de materia es muy sensible a la configuración molecular de la especie que se transporta, y no depende del movimiento de sus moléculas, que caracteriza las difusiones molecular y de Knudsen. Al no disponerse de ninguna ley de transporte para este mecanismo, suele utilizarse una extensión de la ley de Fick, consistente en una corrección de la difusividad combinada basada en un modelo geométrico para los poros.

El modelo de “poros paralelos”, propuesto por Wheeler (1955), es el más sencillo, y utiliza como parámetros la porosidad del sólido, ϵ , y un “factor de tortuosidad”, δ . Así, puede ponerse la difusividad configuracional en función de la difusividad combinada mediante la ecuación:

$$D_c = \frac{\epsilon}{\delta} D \quad [8.143]$$

El modelo de “poros al azar” está basado en la consideración de que existen dos tipos de poros, “macroporos”, referidos a todo el sólido (de porosidad ϵ_M) y “microporos”, referidos a cada una de las partículas (de porosidad ϵ_p) que conforman el sólido. Se establece así la ecuación para la difusividad configuracional:

$$D_c = D_M \epsilon_M^2 + \frac{\epsilon_\mu^2 (1 + 3\epsilon_M)}{1 - \epsilon_M} D_\mu \quad [8.144]$$

siendo D_M y D_μ las difusividades combinadas calculadas para los macroporos y los microporos, respectivamente, mediante las ecuaciones:

$$\frac{1}{D_M} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{(D_{KA})_M} \quad [8.145]$$

$$\frac{1}{D_\mu} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{(D_{KA})_\mu} \quad [8.146]$$

Si el sistema sólo contiene un tipo de poros, la ecuación [8.144] se simplifica a:

$$D_c = D_M \epsilon_M^2 \quad [8.147]$$

para el caso de que sólo haya macroporos o:

$$D_c = D_\mu \epsilon_\mu^2 \quad [8.148]$$

para el caso de que sólo haya microporos.

! Difusión superficial:

Como en el poro también se produce una adsorción sobre la pared, el gradiente de concentración de **A** a lo largo del poro determinará también un gradiente de concentración de **A** adsorbido en la misma dirección, que puede provocar un proceso de difusión sobre la superficie interior del poro, siguiendo un mecanismo paralelo que contribuye asimismo al transporte de **A**. En este caso se asume también una ecuación de transporte del tipo de la ley de Fick:

$$J_A = -(D_s \rho_s K_A) \frac{dC_A}{dz} \quad [8.149]$$

siendo D_s la difusividad superficial, D_s la densidad del sólido y K_A la constante de equilibrio de adsorción del reactivo **A**.

APÉNDICE 8.B: MÓDULOS DE THIELE Y WEISZ PARA DISTINOS ÓRDENES DE REACCIÓN

Realizando un tratamiento similar a la reacción irreversible de primer orden, pueden definirse los módulos adimensionales de la siguiente forma:

! Reacción reversible de primer orden:

$$Th = L \sqrt{\frac{K + 1}{K} \frac{k_s}{D_e}} \quad [8.150]$$

$$Wz = \frac{(-r_{Ap})_{obs.} L^2}{D_e (C_A - C_{Ae})} \quad [8.151]$$

siendo K la constante de equilibrio y C_{Ae} la concentración del reactivo **A** en el equilibrio.

! Reacciones irreversibles de orden n ($n \neq 0$):

$$Th = L \sqrt{\frac{(n + 1) C_A^{n-1}}{2} \frac{k_s}{D_e}} \quad [8.152]$$

$$Wz = \frac{n + 1}{2} \frac{(-r_{Ap})_{obs.} L^2}{D_e C_A} \quad [8.153]$$

BIBLIOGRAFÍA

- * **Froment, G.F. y Bischoff, K.B.;** “Chemical reactor analysis and design”, John Wiley & Sons, New York (1979).
- * **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).
- * **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).
- * **Weisz, P.B. y Hicks, J.S.;** “The behaviour of porous catalyst particles in view of internal mass and heat diffusion effects”, Chem. Eng. Sci., **17**, 265-275 (1962).

TEMA 9:

CATALIZADORES SÓLIDOS

ÍNDICE

9.1 CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LOS CATALIZADORES SÓLIDOS ..	1
9.2 COMPOSICIÓN DE LOS CATALIZADORES	2
9.3 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS CATALIZADORES	3
9.3.1 TAMAÑO DE LA PARTÍCULA	3
9.3.2 SUPERFICIE DE LA PARTÍCULA	3
9.3.3 VOLUMEN DE LOS POROS	6
9.3.4 TAMAÑO DE LOS POROS	8
9.4 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	9
9.5 SELECCIÓN DE CATALIZADORES	10
9.6 DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES	11
9.6.1 MECANISMOS Y CINÉTICA DE DESACTIVACIÓN	12

9.1 CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LOS CATALIZADORES SÓLIDOS

Los catalizadores sólidos son sustancias muy complejas, pero su importancia industrial hace que sea imprescindible el estudio de sus propiedades y de sus efectos. La naturaleza química de una sustancia determina si es o no un catalizador en potencia; sin embargo, su eficacia como tal y su posibilidad de empleo depende de sus propiedades físicas. De forma general pueden hacerse las siguientes consideraciones sobre los catalizadores:

- ! Para explicar la acción de los catalizadores, se admite que las moléculas que reaccionan se están modificando de algún modo, aumentando su energía o formando productos intermedios en las proximidades de la superficie del catalizador, habiéndose propuesto varias teorías para explicar los detalles de este comportamiento.
- ! El catalizador reduce la energía de activación de la reacción, lo que aumenta la velocidad de reacción.
- ! Aunque un catalizador pueda aumentar la velocidad de una reacción, nunca determina el equilibrio de la misma, que sólo está regido por las leyes termodinámicas, es decir, afecta a los parámetros cinéticos pero no a los termodinámicos.
- ! No se conoce bien el modo de seleccionar un catalizador para promover una reacción específica, por lo que en la práctica es necesario realizar una amplia serie de ensayos para lograr un catalizador satisfactorio.
- ! La reproducción de la composición química de un catalizador no es una garantía de que el sólido obtenido tenga actividad catalítica.
- ! El punto anterior sugiere que lo que imprime actividad catalítica a una sustancia es su estructura física o cristalina, por lo que los estudios sobre catalizadores se centran principalmente en el conocimiento de la superficie de los sólidos (la actividad puede relacionarse con imperfecciones en la superficie).
- ! Como la superficie sólida es la responsable de la actividad catalítica, se ha de procurar que los catalizadores tengan una gran superficie accesible en materiales de fácil manejo.

Será necesario, pues, para conocer con mayor detalle el comportamiento de los catalizadores, estudiar su composición, sus propiedades, su forma de preparación y la forma de

seleccionarlos, realizando posteriormente una breve introducción al fenómeno de desactivación, de gran importancia económica en el desarrollo de procesos catalíticos.

9.2 COMPOSICIÓN DE LOS CATALIZADORES

La complejidad de los catalizadores se debe a que pueden estar formados por diversas sustancias, cada una de las cuáles aporta unas especiales características al conjunto. En general, en la formulación de los catalizadores, pueden intervenir los diferentes componentes que se relacionan a continuación:

- ! **Soportes:** Sustancias que sirven principalmente de armazón sobre el que se deposita el agente catalítico. Suelen ser sustancias de resistencia mecánica adecuada, pero que en sí mismas no poseen ningún efecto catalítico, pero aportan al conjunto otras cualidades como:
 - " Alta porosidad, aumentando así la superficie efectiva al extenderse el agente activo en una capa delgada.
 - " 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").
 - " Reducción de la sensibilidad a los inhibidores por aumento de la superficie activa.
 - " Mejora de las propiedades del agente catalítico por interacción química.
- ! **Agentes catalíticos activos:** Sustancias que intervienen en la reacción química modificando su desarrollo, es decir, los catalizadores propiamente dichos.
- ! **Promotores:** Aditivos que no poseen propiedades catalíticas en sí mismos, pero aumentan la actividad del catalizador. Pueden ejercer diferentes acciones, como:
 - " Evitar la pérdida de superficie durante el uso del catalizador.
 - " Distorsionar la red cristalina del catalizador, aumentando el número de defectos de red o la superficie entre cristales.
 - " Acelerar una etapa lenta o inhibir una reacción desfavorable.
- ! **Inhibidores:** Aditivos que reducen la actividad del catalizador actuando generalmente por adsorción sobre la superficie catalítica y bloqueando los centros activos. Suelen utilizarse cuando se desea que el catalizador actúe sobre la selectividad de la reacción,

más que sobre su velocidad. También pueden producirse de forma indeseable durante el transcurso de la reacción, provocando la desactivación del catalizador.

9.3 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS CATALIZADORES

Tanto la cinética como el transporte de materia en las reacciones catalíticas heterogéneas están influidos por las propiedades físicas de las partículas individuales del catalizador. Estas propiedades determinan la actividad catalítica, por lo que es imprescindible su conocimiento detallado. Por tanto, a continuación no sólo se definen estas propiedades, sino que se relacionan los métodos más importantes para su obtención.

9.3.1 TAMAÑO DE LA PARTÍCULA

El tamaño de las partículas viene representado por su diámetro nominal, que suele obtenerse a partir de los valores de su superficie teniendo en cuenta la forma de la partícula.

Su medida, basada en una distribución de tamaños, se lleva a cabo por métodos físicos, según el orden de magnitud del tamaño:

- ! Partículas grandes: por encima de unas 100 μ , la distribución de tamaños se determina por tamizado.
- ! Partículas pequeñas: por debajo de unas 100 μ , la distribución de tamaños se determina por sedimentación o elutriación.

9.3.2 SUPERFICIE DE LA PARTÍCULA

La superficie de la partícula contempla no sólo su superficie externa, sino también la que proporciona el interior de los poros, que generalmente es mucho mayor que aquélla. Se expresa como superficie específica, S_g , es decir, referida a la masa de catalizador. Sus valores pueden alcanzar hasta los 1.000 m²/g, lo que deja patente el pronunciado efecto que esta magnitud puede tener sobre la cantidad de sustancia adsorbida y, por tanto, sobre la actividad del catalizador. La superficie externa no suele superar el valor de 1 m²/g.

El método más común para medir la superficie específica de un catalizador se basa en la adsorción física de un gas sobre la superficie sólida a temperaturas cercanas al punto de ebullición del gas. Bajo estas condiciones es posible la adsorción de varias capas de moléculas,

una sobre otra, y será necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde sólo a una capa monomolecular.

El método de Brunauer, Emmet y Teller (1938), generalmente denominado BET, permite la identificación de la adsorción física de una sola capa de moléculas generalizando la isoterma de Langmuir para aplicarla a una adsorción de múltiples capas. Así, la constante de equilibrio de adsorción se expresa de la forma:

$$K = \frac{C}{pC_v} \quad [9.1]$$

Si se considera que la fracción de superficie cubierta, **θ** , es proporcional a la concentración de sustancia adsorbida, y la concentración de sitios vacíos es proporcional a la fracción de superficie no cubierta, **$1 - \theta$** , se podrá poner:

$$K = \frac{\theta}{p (1 - \theta)} \quad [9.2]$$

o bien:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad [9.3]$$

Si ahora se considera que la fracción de superficie cubierta, **θ** es igual al volumen real absorbido, **v** , con respecto al volumen requerido para cubrir completamente la superficie con una capa monomolecular, **v_m** , la ecuación [9.3] podrá ponerse:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad [9.4]$$

El método BET generaliza la ecuación [9.4] para la adsorción en película múltiple de la forma:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{Cp}{(p - p_o) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_o} \right]} \quad [9.5]$$

donde p_o es la presión de vapor del gas (que está cerca de su punto de ebullición) y C es una constante para el sistema en estudio, a temperatura constante.

Operando en la ecuación [9.5] para linealizarla, se obtiene:

$$\frac{p}{v(p_o - p)} = \frac{1}{Cv_m} + \frac{(C - 1)p}{Cv_m p_o} \quad [9.6]$$

Si los datos de adsorción física estuviesen de acuerdo con la ecuación [9.6], representando el primer miembro frente a p/p_o se obtendría una recta, como sucede en la práctica. La pendiente y la ordenada en el origen de esta recta proporcionan el sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{Cv_m} \\ b &= \frac{C - 1}{Cv_m} \end{aligned} \quad [9.7]$$

de donde pueden obtenerse C y v_m .

El volumen v_m puede fácilmente convertirse en número de moléculas adsorbidas. Sin embargo, para determinar la superficie será necesario seleccionar un valor para la superficie cubierta por una molécula. Si esta superficie unitaria se denomina σ , la superficie total, S_g (cm^2/g), vendrá dada por la expresión:

$$S_g = \left[\frac{v_m N_o}{V_m} \right] \sigma \quad [9.8]$$

donde:

- N_o : número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ moléculas/mol)
- V_m : volumen de un mol de gas en las condiciones de v_m
- v_m : volumen adsorbido por unidad de masa (cm^3/g)
- σ : área ocupada por una molécula ($\text{cm}^2/\text{molécula}$)

El valor de σ se determina por consideraciones empíricas, habiéndose propuesto la ecuación:

$$\sigma = 1,09 \left[\frac{M}{\rho N_o} \right]^{2/3} \quad [9.9]$$

donde:

- M : peso molecular de la sustancia adsorbida
- ρ : densidad de la sustancia adsorbida (normalmente, la del líquido puro a la temperatura del experimento)

En teoría, las medidas de adsorción pueden realizarse con diferentes gases. Sin embargo, por razones aún desconocidas, se obtienen resultados algo diferentes trabajando con distintos gases. Por tanto, es costumbre emplear nitrógeno en su punto normal de ebullición ($-195,8^\circ\text{C}$) como procedimiento normalizado.

La superficie obtenida por este método es la superficie catalítica total (no sólo la activa) del sólido.

9.3.3 VOLUMEN DE LOS POROS

El volumen de los poros de un catalizador se expresa como volumen específico, V_g , es decir referido a la masa del catalizador. Sus valores pueden alcanzar hasta los $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ y es necesario conocerlos para poder estimar los tamaños de los poros.

El procedimiento más preciso para medir el volumen de los poros el método de penetración helio-mercurio. Se mide el volumen de helio desplazado por una muestra de catalizador; después se elimina el helio y se mide el volumen de mercurio desplazado. Puesto que el mercurio no llena los poros de la mayoría de los catalizadores a presión atmosférica, debido a su alta tensión superficial, 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.

Así se puede calcular en primer lugar la densidad del sólido, D_s :

$$\rho_s = \frac{\text{masa de catalizador}}{\text{volumen de He desplazado}} \quad [9.10]$$

o la densidad de las partículas porosas, D_p (incluidos los poros):

$$\rho_p = \frac{\text{masa de catalizador}}{\text{volumen de Hg desplazado}} \quad [9.11]$$

Para obtener el volumen de los poros se aplica la definición de “**porosidad**” (fracción de espacios vacíos de una partícula), ϵ_p , de forma que, siendo m la masa de la partícula:

$$\epsilon_p = \frac{\text{volumen de poros de la partícula}}{\text{volumen total de la partícula}} = \frac{V_g m}{V_g m + \frac{m}{\rho_s}} = \frac{V_g \rho_s}{V_g \rho_s + 1} \quad [9.12]$$

de donde:

$$V_g = \frac{\epsilon_p}{\rho_s(1 - \epsilon_p)} \quad [9.13]$$

Aplicando la definición de porosidad a la densidad de las partículas porosas, D_p :

$$\epsilon_p = \frac{\text{volumen de poros de la partícula}}{\text{volumen total de la partícula}} = \frac{V_g}{\frac{1}{\rho_p}} = \rho_p V_g \quad [9.14]$$

de donde se obtiene la expresión alternativa:

$$V_g = \frac{\epsilon_p}{\rho_p} \quad [9.15]$$

Obsérvese, pues, que con el método de penetración helio-mercurio pueden determinarse el volumen de los poros, la densidad del sólido y la porosidad de la partícula catalítica.

9.3.4 TAMAÑO DE LOS POROS

Para explicar la actividad de un catalizador no basta con conocer la superficie de la partícula y el volumen de los poros. El tamaño de los poros (que generalmente oscila entre 10 y 1.000 Å) puede influir mucho en la posibilidad de acceso de los reactivos al interior de los poros y, por tanto, para poder estudiar el desarrollo de la reacción en su interior será necesario conocer, además, el radio medio del poro, su distribución de tamaños y su forma de interconexión.

En general, la forma más simple de determinar el radio medio de los poros es utilizando el modelo de poros cilíndricos individuales propuesto por Wheeler (1955). El radio medio de los poros, $\bar{r}$, puede calcularse planteando las ecuaciones para la superficie y el volumen de los poros, es decir:

$$S_g = \frac{2\pi\bar{r}L}{m} n \quad [9.16]$$

$$V_g = \frac{\pi\bar{r}^2L}{m} n \quad [9.17]$$

donde m es la masa de la partícula, n su número de poros y L la longitud media de los mismos.

Dividiendo ambas ecuaciones:

$$\frac{S_g}{V_g} = \frac{2}{\bar{r}} \quad [9.18]$$

de donde:

$$\bar{r} = 2 \frac{V_g}{S_g} \quad [9.19]$$

es decir, se puede obtener el radio medio del poro a partir de las medidas de la superficie de la partícula y del volumen de los poros.

Por otro lado, existen dos métodos establecidos para medir la distribución del volumen de poros. Estos dos métodos son complementarios, utilizándose en función del tamaño de los poros del catalizador:

- ! El **método de penetración de mercurio** se basa en que el mercurio tiene una tensión superficial considerable y no moja a la mayoría de las superficies catalíticas. Por tanto, la presión requerida para forzar al mercurio a entrar en los poros depende inversamente del radio de éstos. Esto significa que se podrá obtener una gráfica de la presión en función del radio del poro, que permitirá obtener la distribución de tamaños.
- ! El **método de desadsorción de nitrógeno** consiste en saturar el catalizador con nitrógeno líquido e ir disminuyendo posteriormente la presión, midiendo la cantidad de nitrógeno evaporado y desadsorbido. Puesto que 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, que permitirá obtener la distribución de tamaños.

9.4 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Los métodos de preparación son particularmente importantes en la fabricación de catalizadores, debido a que la composición química no es en sí suficiente para determinar la actividad; ésta depende en gran manera de las características estructurales y de ciertas propiedades físicas de los agentes catalíticos o de los soportes sobre los que se depositan. Casi todas estas propiedades quedan determinadas por los procedimientos de preparación. Además, será necesario distinguir entre la preparación de catalizadores formados únicamente por el agente catalítico (catalizadores másicos) y la de aquéllos depositados sobre un soporte (catalizadores soportados).

La preparación de **catalizadores másicos** puede llevarse a cabo, entre otros, por los siguientes procedimientos:

- ! **Precipitación:** Consiste en añadir un agente precipitante a disoluciones acuosas de los componentes deseados para obtener un precipitado poroso; posteriormente el precipitado se lava, se seca y, en su caso, se activa.
- ! **Gelificación:** Consiste en formar un precipitado coloidal que se gelifique, siendo un caso especial de la precipitación ordinaria y siguiéndose análogos procedimientos.
- ! **Mezcla húmeda:** Consiste en mezclar los componentes, molidos al tamaño deseado, con agua, y luego secarlos y calcinarlos.

La preparación de **catalizadores soportados** puede llevarse a cabo, entre otros, por los siguientes procedimientos:

- ! **Impregnación:** Consiste en sumergir el portador en una disolución de agente catalítico que se deposita sobre la superficie del portador, seguido de secado y activación.
- ! **Precipitación:** Consiste en sumergir el portador en una disolución de agente catalítico, empleando un agente químico que lo precipite sobre la superficie del portador.
- ! **Coprecipitación:** Consiste en precipitar el soporte y el agente catalítico a partir de una disolución de ambos, seguido de conformado y secado.
- ! **Pulverización:** Consiste en rociar la superficie externa del soporte con el agente catalítico, cuando aquél no es poroso.

9.5 SELECCIÓN DE CATALIZADORES

Puede afirmarse, en general, que la selección adecuada del agente catalítico constituye el fundamento del diseño de reactores catalíticos. Tanto la actividad como la selectividad y la vida útil del catalizador dependerán directamente de la naturaleza del agente catalítico. Para elegir un catalizador se requiere el conocimiento de la interacción química de los reactivos con el agente catalítico, las propiedades de los compuestos intermedios y las propiedades físicas de los sólidos utilizados.

En definitiva, se trata de recopilar información sobre la experiencia práctica existente, soliendo clasificarse los datos bajo dos criterios: por tipos de catalizadores y por tipos de reacciones.

La selección por **tipos de catalizadores** se resume en la siguiente relación:

- " Metales

- " Óxidos y sales metálicas
- " Ácidos y bases

La selección por **tipos de reacciones** se resume en la siguiente relación:

- " Hidrogenación y deshidrogenación
- " Hidratación y deshidratación
- " Halogenación y deshalogenación
- " Oxidación

9.6 DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES

Por lo general, la actividad de un catalizador disminuye con el tiempo. Unas veces esta disminución es muy rápida, del orden de segundos, y otras tan lenta, que la regeneración o sustitución del catalizador sólo es necesaria después de emplearlo durante varios años. En cualquier caso, los catalizadores que se desactivan con el tiempo es necesario regenerarlos o sustituirlos en algún momento, lo que hace que la vida del catalizador suele ser una consideración muy importante en el desarrollo de un proceso catalítico, ya que influye no sólo en el diseño, sino también en la economía del proceso.

Normalmente se acepta que 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 activos disponibles para la catálisis. La adsorción química de los agentes desactivantes o “venenos” puede ser reversible o irreversible; en el primer caso el catalizador puede ser regenerado.
- ! **Ensuciamiento** (“*fouling*”): Pérdida de actividad por deposición física sobre la superficie catalítica de especies químicas que cubren o bloquean los centros activos disponibles para la catálisis. Las especies causantes del ensuciamiento pueden ser reactivos, productos o impurezas (depósitos carbonosos, “coque”, resultado de la reacción). Generalmente el catalizador puede ser regenerado (quemando los residuos causantes del ensuciamiento).
- ! **Envejecimiento** (“*sintering*”): Pérdida de actividad por transformación estructural de la superficie catalítica (sinterización), bien del agente catalítico o bien del soporte, debido a incrementos de temperatura locales o al medio reactivo. Esta forma de desactivación

es independiente de las sustancias que intervienen en la reacción y, en general, el catalizador no puede ser regenerado.

Bajo el punto de vista del 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

Con objeto de facilitar el desarrollo posterior, se supondrá que todos los centros activos son igualmente accesibles por las sustancias desactivantes, es decir, se considerará sólo un modelo de desactivación uniforme.

9.6.1 MECANISMOS Y CINÉTICA DE DESACTIVACIÓN

El problema de las reacciones de desactivación ha sido analizado de forma simplificada por Levenspiel (1972) para diversos esquemas de reacción, suponiendo una reacción catalítica de orden **n** y una desactivación de orden **d**.

En primer lugar se define la actividad del catalizador, **a**, en cualquier instante como:

$$a = \frac{\text{velocidad a la que el catalizador convierte al reactivo } A}{\text{velocidad de reacción de } A \text{ con catalizador nuevo}} = \frac{-r_A}{-r_{A0}} \quad [9.20]$$

Bajo estas circunstancias, la ecuación cinética podrá expresarse de la forma:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n a \quad [9.21]$$

y para la desactivación, que en general depende de la concentración de las sustancias **i**:

$$-r_d = -\frac{da}{dt} = k_d C_i^m a^d \quad [9.22]$$

donde **m** es el orden de la reacción de desactivación respecto a las sustancias que intervienen en la reacción y **k_d** el coeficiente cinético de la reacción de desactivación.

La forma específica que toman estas expresiones depende del mecanismo propuesto para la desactivación, indicándose a continuación cada uno de los cuatro esquemas principales:

! Desactivación en paralelo:



$$\begin{aligned} -r_A &= k C_A^n a \\ -r_d &= k_d C_A^m a^d \end{aligned} \quad [9.24]$$

! Desactivación en serie:



$$\begin{aligned} -r_A &= k C_A^n a \\ -r_d &= k_d C_R^m a^d \end{aligned} \quad [9.26]$$

! Desactivación lateral:



$$\begin{aligned} -r_A &= k C_A^n a \\ -r_d &= k_d C_P^m a^d \end{aligned} \quad [9.28]$$

! Desactivación independiente:



$$\begin{aligned} -r_A &= k C_A^n a \\ -r_d &= k_d a^d \end{aligned} \quad [9.30]$$

El método para la obtención de los parámetros cinéticos es análogo al utilizado en las reacciones homogéneas: se parte de la forma más sencilla de ecuación cinética y se observa si ajusta a los datos; si no se ajusta, se ensaya con otra forma de ecuación cinética, y así sucesivamente hasta lograr el ajuste. La principal dificultad que se presenta en este caso es que ha de considerarse un nuevo factor: la actividad. Sin embargo, es necesario insistir en que el método es el mismo y siempre se empieza tratando de ajustar los datos a la ecuación cinética más sencilla.

BIBLIOGRAFÍA

- * **Carberry, J.J.**; “Chemical and catalytic reaction engineering”, McGraw-Hill, New York (1976).
- * **Levenspiel, O.**; “Ingeniería de las reacciones químicas”, Editorial Reverté, S.A., Barcelona (1974).
- * **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).