

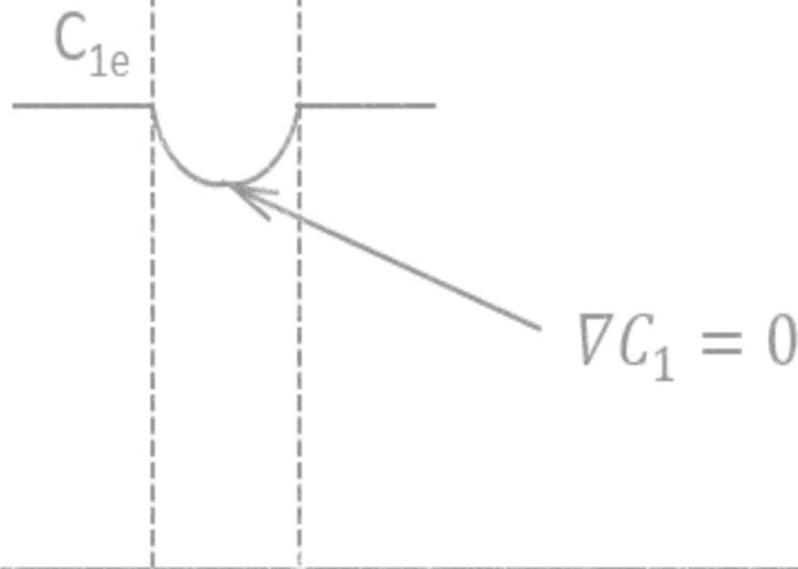


UNSA

Editorial
Universitaria

CINÉTICA de los PROCESOS QUÍMICOS

Notas de Cátedra



MÓNICA PARENTIS

Posici

Parentis, Mónica Liliana

Cinética de los procesos químicos: notas de cátedra / Mónica Liliana Parentis. - 1a ed. - Salta: Universidad Nacional de Salta, 2025.

CD-ROM, DOCX

ISBN 978-987-633-627-7

1. Cinética Química. I. Título.

CDD 531.113

Título: “Cinética de los procesos químicos: notas de cátedra”

Autora: Mónica Liliana Parentis

Año: 2025

by Universidad Nacional de Salta

Buenos Aires 177 – Salta Capital – CP 4400 – Argentina.

Tel.: 0387-4258707

E-mail: editorialuniversitaria.eunsa@gmail.com

Web: www.unsa.edu.ar

Edición: 1ra. Edición.

I.S.B.N. Nº: 978-987-633-627-7

EUNSA – Editorial de la Universidad Nacional de Salta

Dirección: Mg. Hugo Darío Iriarte Sánchez. Sec. de extension Universitario a/c de EUNSA

Registros: Juan Carlos Palavecino

Diseño: Lic. Damián Marcelo Veizaga Saavedra

Queda hecho el depósito que marca la ley 11.723

Impreso en Argentina – Printed in Argentina

Queda prohibida la reproducción total o parcial del texto de la presente obra en cualquiera de sus formas, electrónica o mecánica, sin el consentimiento previo y escrito del autor.

Cinética de los Procesos Químicos

Notas de Cátedra

Año 2025

Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional de Salta

Mónica L. Parentis

ÍNDICE

Prólogo	VIII
Capítulo 1. Equilibrio químico	1
Equilibrio químico	2
Criterios de equilibrio.....	2
1º criterio	2
2º criterio	3
3º criterio	3
Constante y conversión de equilibrio en un sistema con transformación química.....	5
Estados de referencia.....	7
Cálculo del valor de K.....	7
Sistemas gaseosos.....	8
Sistema heterogéneo en equilibrio.....	11
Efecto de la temperatura, presión y composición inicial sobre la conversión de equilibrio.....	13
Principio de Le Chatelier.....	13
Análisis del efecto de las distintas variables	13
Bibliografía	18
Capítulo 2	
Cinética y mecanismos de las reacciones químicas (I).....	19
Cinética y mecanismos de las reacciones químicas (I).....	20
Introducción	20
Velocidad de las reacciones químicas.....	21
Reacciones elementales.....	23
Método diferencial e integral	25
Tiempo de vida media o vida media	29
Variación de la constante cinética k con la temperatura.....	30
Reacciones autocatalíticas	33
Reacciones complejas	40
Clasificación de los mecanismos de reacción.....	43
Distinción entre una sustancia primaria y un intermediario de reacción.....	43
Hipótesis del estado estacionario para los intermediarios.....	47
Hipótesis de la etapa controlante	51
Consistencia termodinámica de las expresiones cinéticas	56
Bibliografía	60
Capítulo 3	
Cinética y mecanismos de las reacciones químicas (II).....	61
Cinética y mecanismos de las reacciones químicas (II).....	62
Reacciones en cadena	62

Mecanismo de reacción en cadena lineal, con un portador [1]	63
Mecanismo de reacción en cadena lineal, con más de un portador	64
Mecanismo de reacción en cadena con transferencia de portadores: reacciones de polimerización	68
Mecanismo de reacción en cadena ramificada.....	70
Sistemas de reacciones	74
Sistemas de reacciones elementales	75
Sistemas de reacciones complejas	77
Catalizadores y sus propiedades	78
Sistemas de reacciones en paralelo	83
Sistemas de reacciones en serie.....	84
Bibliografía	86
Capítulo 4	
Sistemas de flujo con reacción química	89
Planteo general del problema.....	89
Flujos de materia y calor a través de interfases.....	89
Coefficientes de transferencia de calor y materia	93
Sistemas heterogéneos de flujo con reacción química.....	98
Análisis de los distintos casos.....	100
Bibliografía	112
Capitulo 5	
Sistemas Heterogéneos. Sólido - Fluido	
Parte A. Sólido Catalítico - Fluido	113
Sistemas sólido catalítico – fluido	114
Introducción	114
Planteo del problema	116
Definición del módulo de thiele	121
Factor de efectividad.....	122
Distintos casos.....	124
1. Cinética de 1º orden, pastilla isotérmica y geometría plana	124
2. Generalización para cualquier tipo de cinética, sistema isotérmico y geometría plana.....	129
3. Generalización para cualquier tipo de geometría y sistema isotérmico	133
4. Factor de efectividad global: influencia del control de transferencia externa de materia y energía.....	137
5. Sistemas reaccionantes no isotérmicos	142
Bibliografía	148

Capítulo 5	
Sistemas Heterogéneos. Sólido - Fluido	
Parte B. Sólido Reactivo - Fluido	149
Sistemas sólido reactivo (no catalítico) – fluido.....	150
Introducción	150
Etapas del proceso	151
Grupos principales de sistemas reaccionantes	151
Grupo I: reaccion de solidos porosos que generan un producto sólido	152
Hipótesis simplificantes.....	153
Modelo del frente móvil	154
Grupo II: sólidos que se gasifican completamente	165
Sólidos porosos que se gasifican	166
Sólidos no porosos que se gasifican.....	177
Bibliografía	180
Capítulo 6	
Sistemas Heterogéneos. Fluido - Fluido.....	182
Sistemas heterogeneos fluido – fluido.....	183
Introducción	183
Modelo de la pelicula	184
Planteo de las ecuaciones de cambio	185
Factor de reacción.....	190
Solución para reacción de 1° orden	192
Eficiencia de contacto	196
Selección de equipos.....	199
Caso de reaccion instantánea, irreversible	200
Bibliografía	204
Capítulo 7	
Introducción al diseño de reactores.....	206
Introducción al diseño de reactores.....	207
Introducción	207
Clasificación de los reactores.....	208
Balance de materia.....	212
Balance de materia para un reactor TAC	214
Balance de materia para un reactor TAD	218
Balance de materia para un reactor tubular de flujo pistón (RT-FP)	218
Reactores experimentales de laboratorio.....	221
Reactor diferencial	223
Reactor integral.....	224

Dispositivos empleados para mantener la isothermicidad del sistema.....	226
Criterios para eliminar las limitaciones de transporte.....	227
Bibliografía	230

Prólogo

Recorrí gran parte de mi trayectoria docente como integrante de la cátedra de Cinética Química, asignatura perteneciente a la carrera de Ingeniería Química, que se dicta en la Facultad de Ingeniería de la UNSa, desde mis inicios como auxiliar docente allá por el año 1988 hasta la actualidad en la que me desempeño como Profesora Titular responsable de la cátedra mencionada.

En los últimos años de mi carrera docente puse especial énfasis en la redacción de estas notas de cátedra, en las cuales se explica con minucioso detalle los nuevos conceptos incorporados, integrándolos con los ya adquiridos previamente en la carrera y analizando la gran diversidad de ecuaciones matemáticas, termodinámicas y de balance, entre otras, a fin de dar sentido físico a cada uno de sus términos. Se procura que, con el aprendizaje de los temas aquí contenidos, el alumno pueda enfrentar los nuevos desafíos que impone la carrera en los cursos superiores en áreas relacionadas a las tecnologías aplicadas.

El material presentado puede resultar de interés para el estudiante ya que contiene un compendio de las temáticas que abarca la cinética de los procesos químicos, obtenido de múltiples citas bibliográficas, como también material pedagógico preexistente, acompañado con el aporte e impronta recogidos en la cátedra en el transcurso de más de tres décadas.

Abril de 2025, Dra. Mónica L. Parentis

Prof. Titular

Facultad de Ingeniería- UNSa

The image shows a graph with two curves, C_A and C_B , plotted against time t . The curve C_A starts at a high value and decreases over time, while the curve C_B starts at zero and increases over time. A vertical dashed red line is drawn at a specific time t_{max} on the horizontal axis. The text "CAPÍTULO 1 EQUILIBRIO QUÍMICO" is overlaid on the graph.

CAPÍTULO 1 EQUILIBRIO QUÍMICO

t_{max}

Equilibrio Químico

Decimos que un sistema está en equilibrio cuando es incapaz de realizar una transformación espontánea por sí mismo.

Cuando en un sistema se está realizando una transformación, es porque las fuerzas impulsoras generadoras de tal transformación son no nulas. Por lo tanto, cuando en un sistema las fuerzas impulsoras o potenciales son nulas, no existirá la posibilidad de que el mismo evoluciones y por lo tanto no se producirá ningún cambio.

Es de fundamental importancia especificar los criterios básicos de equilibrio. El estado de equilibrio de un sistema está estrechamente vinculado con la espontaneidad o no de los procesos que en él se desarrollan. Cuando ocurre una transformación, esta se lleva a cabo en forma irreversible.

El segundo principio de la termodinámica postula que cuando se produce una transformación espontánea en un sistema, la entropía del mismo aumenta, o bien, para que se produzca una transformación espontánea en un sistema debe existir la posibilidad de que la producción de entropía sea positiva.

Criterios de Equilibrio

1º Criterio

Dado el balance de entropía:

$$dS = dS_{ext} + dS_{int}$$

En un sistema debe cumplirse que:

$$dS_{int} \geq 0 \quad 1.1$$

El signo (>) debe cumplirse siempre que exista una transformación y el signo (=) en el equilibrio.

Así, en un sistema en equilibrio:

$$dS_{int} = 0$$

Esto significa que la entropía está en un máximo y por lo tanto no existe la posibilidad de un aumento de la misma. Recordando que:

$$T \cdot dS_{ext} = dQ + T \cdot \sum_i S_i \cdot dn_i$$

Si el sistema está aislado se cumple que:

$$dS_{ext} = 0$$

Es decir que resulta:

$$dS = dS_{ext} + dS_{int} = 0$$

Significa que, en un sistema aislado, en equilibrio, la entropía total del sistema se encuentra en un máximo.

Teniendo en cuenta lo planteado, es necesario que en un sistema en equilibrio cualquier cambio diferencial que pueda tener lugar sea reversible (o virtual), ya que cualquier transformación espontánea o irreversible variará el estado de equilibrio original.

La igualdad en la ecuación 1.1 nos da un criterio amplio de equilibrio, sin embargo, no es la que generalmente se usa, sino criterios más restringidos aplicables a sistemas que se encuentran a temperatura y presión constante, por ejemplo, ya que estas son las variables de estado factibles de controlar.

2º Criterio

En un sistema cerrado en equilibrio, al cual se le permite intercambiar un diferencial de calor (dQ), el balance de entropía resulta:

$$T \cdot dS = T \cdot dS_{ext} = dQ \quad 1.2$$

Teniendo en cuenta el 1º Principio de la Termodinámica y considerando que el único trabajo posible es el de expansión:

$$dU = dQ + dW = dQ - P \cdot dV \quad 1.3$$

Reemplazando 1.3 en 1.2:

$$T \cdot dS = dU + P \cdot dV$$

Dado que:

$$H = U + P \cdot V$$

$$dH = dU + P \cdot dV + V \cdot dP$$

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dP$$

Esta última ecuación permite establecer un criterio de equilibrio en condiciones de entropía y presión constantes.

$$(dH)_{S,P} = 0$$

Este criterio no es el más adecuado dado que involucra a la entropía, variable de estado a la cual no es factible controlar.

3º Criterio

$$G = H - T \cdot S$$

$$dG = dH - T \cdot dS - S \cdot dT$$

$$dG = T \cdot dS + V \cdot dP - T \cdot dS - S \cdot dT$$

$$dG = -S.dT + V.dP$$

Y el criterio de resulta es [1-2]:

$$(dG)_{T,P} = 0$$

Formas de expresar la Energía Libre de Gibbs de sistemas ideales y reales

$$(dG)_T = V.dP$$

1) Sistemas con comportamiento gaseoso ideal:

$$V = \frac{R.T}{P} \quad \text{entonces,} \quad (dG)_T = \frac{R.T}{P}.dP = R.T.d \ln P$$

Esta ecuación no es correcta para sistemas que no obedecen la ley de los gases ideales. Sin embargo, su forma es muy útil y definiendo una nueva variable, la fugacidad (f), podemos hacer uso de la misma para calcular el cambio de energía libre de Gibbs que realmente tiene el sistema.

2) Sistemas que no obedecen la ley de los gases ideales:

$$(dG)_T = R.T.d \ln f$$

$$f \rightarrow P, \quad P \rightarrow 0$$

$$v = \frac{f}{P} \rightarrow 1, \quad P \rightarrow 0$$

3) Sistemas Multi-componentes, se introduce una nueva variable, la fugacidad parcial del componente i (f_i):

$$(dG_i)_T = R.T.d \ln f_i \quad 1.4$$

$$f_i \rightarrow P_i = x_i.P, \quad P \rightarrow 0$$

$$v_i = \frac{f_i}{x_i.P} \rightarrow 1, \quad P \rightarrow 0$$

Si el sistema cumple con la regla de Lewis y Randall, entonces constituye una solución ideal que satisface la relación:

$$f_i = x_i.f_i^0$$

4) Si la solución no cumple con la regla de Lewis y Randall, entonces se define un nuevo parámetro, la actividad:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^*}$$

Integrando la ecuación 1.4 resulta:

$$G_i - G_i^* = \mu_i - \mu_i^* = R \cdot T \cdot \ln \frac{f_i}{f_i^*} = R \cdot T \cdot \ln a_i$$

Constante y conversión de equilibrio en un sistema con transformación química

En un sistema multicomponente en el cual se lleva a cabo una reacción química, la energía libre total del sistema variará de acuerdo a como varía la composición del mismo a medida que se lleva a cabo la transformación. En condiciones de temperatura y presión constantes:

$$(dG)_{T,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_j} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_j} \cdot dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \cdot dn_i$$

$$(dG)_{T,P} = \sum_i \mu_i \cdot dn_i$$

De acuerdo al balance de materia:

$$n_i = n_i^0 + \alpha_i \cdot X \quad \text{luego} \quad dn_i = \alpha_i \cdot dX$$

Donde X es el avance de la reacción.

$$(dG)_{T,P} = \sum_i \alpha_i \cdot \mu_i \cdot dX$$

$$\frac{(dG)_{T,P}}{dX} = \sum_i \alpha_i \cdot \mu_i$$

Y reemplazando:

$$\mu_i = \mu_i^* + R \cdot T \cdot \ln a_i$$

$$\frac{(dG)_{T,P}}{dX} = \alpha_1 \cdot \mu_1^* + \alpha_2 \cdot \mu_2^* + \dots + \alpha_i \cdot \mu_i^* + R \cdot T \cdot \alpha_1 \cdot \ln a_1$$

$$+ R \cdot T \cdot \alpha_2 \cdot \ln a_2 + \dots + R \cdot T \cdot \alpha_i \cdot \ln a_i$$

$$\frac{(dG)_{T,P}}{dX} = \Delta\mu^* + R \cdot T \cdot \ln \prod a_i^{\alpha_i}$$

A temperatura y presión constantes el criterio de equilibrio es:

$$(dG)_{T,P} = 0$$

$$0 = \Delta\mu^* + R.T. \ln \prod a_{ieq.}^{\alpha_i}$$

$$\ln \prod a_{ieq.}^{\alpha_i} = -\frac{\Delta\mu^*}{R.T}$$

A la relación:

$$\prod a_{ieq.}^{\alpha_i} = K \quad 1.5$$

Se la denomina constante de equilibrio [3].

La misma puede ser evaluada a través de la expresión [1, 3]:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta\mu^*}{R.T}\right) \quad 1.6$$

Esta última expresión me permite calcular el valor numérico de la constante de equilibrio a partir de datos termodinámicos tabulados.

Calculada la constante de equilibrio según la ecuación 1.6 mediante la sustitución de este valor en la ecuación 1.5 es posible calcular las actividades (concentraciones) de los distintos componentes, una vez alcanzado el estado de equilibrio del sistema. Claro que en este caso tendremos una sola ecuación y tantas incógnitas como reactivos y productos tengamos en la reacción. Pero todas ellas pueden relacionarse en función de una sola variable independiente del proceso que es el avance de reacción X (o la conversión η).

La energía libre de Gibbs es la función de estado termodinámica fundamental que gobierna procesos que se realizan a temperatura y a presión constantes. La figura 1.1 muestra el comportamiento general de G en función de X (avance de la reacción) en un sistema homogéneo [1]. En algún valor intermedio X_{eq} G pasa por un mínimo; este valor corresponde al valor de equilibrio del avance. A la izquierda del mínimo ($\partial G/\partial X$) es negativa, indicando espontaneidad en la dirección del avance, mientras que, a la derecha del mínimo, ($\partial G/\partial X$) es positiva indicando espontaneidad en la dirección inversa.

Las flechas a lo largo de las curvas indican las direcciones de cambios que son posibles considerando la reacción. La figura muestra las dos características distintivas del estado de equilibrio para temperatura y presión conocidas: 1) La energía libre de Gibbs total es un mínimo y 2) El ΔG (o su diferencial) es cero.

Puede observarse a partir de las ecuaciones 1.5 y 1.6 que la constante de equilibrio es adimensional y que los potenciales químicos tipo o de referencia (μ_i^*) dependen del estado tipo, de referencia o estándar que utilicemos. A continuación, se presentan algunos de los estados de referencia más empleados.

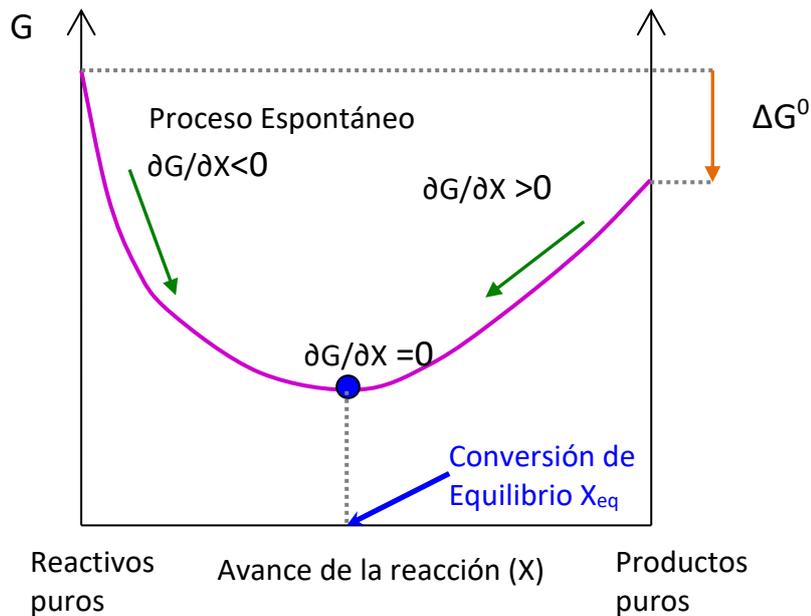


Figura 1.1: Energía libre de Gibbs versus coordenada de reacción

Estados de referencia

- a) El estado de referencia más utilizado especialmente para sistemas gaseosos reaccionantes es el que usa la fugacidad de la sustancia pura al estado gaseoso ideal, a la temperatura del sistema y a la presión de 1 Atm.
- b) Cuando en el sistema tienen lugar procesos físicos (por ejemplo, equilibrio líquido - vapor) se suele utilizar como referencia la fugacidad del compuesto puro a la temperatura y presión del sistema.

Teniendo en cuenta la ecuación 1.6 y el estado de referencia (a), que se utiliza para sistemas reaccionantes, vemos que μ^*_i dependerá solo de la temperatura dado que la presión del estado de referencia está fijada en una atmósfera.

Si se utilizara el estado de referencia (b) la constante de equilibrio dependerá tanto de la presión como de la temperatura del sistema.

Como trabajaremos con sistemas reaccionantes y con el fin de homogeneizar criterios, trabajaremos de ahora en más considerando el estado de referencia (a) que fija la presión del mismo en 1 atm. Por lo tanto, las constantes de equilibrio para nuestros casos dependerán sólo de la temperatura del sistema.

Cálculo del valor de K

A partir de la ecuación 1.6:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta\mu^*}{R \cdot T}\right) = F_1(T)$$

$$\Delta\mu^* = \Delta G^* = \Delta H^* - T \cdot \Delta S^*$$

Los datos de entalpía y entropía de formación de los compuestos vienen tabulados a la temperatura de 25°C y presión de 1 atm. Por lo tanto, será necesario calcularlas a la

temperatura a la que se encuentre el sistema (de acuerdo al estado de referencia la presión es de 1 atm).

El valor de ΔH^* y ΔS^* a la temperatura del sistema se obtiene:

$$\Delta H_T^* = \Delta H_{T^0}^* + \int_{T^0}^T \Delta C_p \cdot dT$$

$$\Delta S_T^* = \Delta S_{T^0}^* + \int_{T^0}^T \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT$$

$$\Delta C_p = \sum \alpha_i \cdot C_{p_i}$$

$$C_{p_i} = a_i + b_i \cdot T + c_i \cdot T^2 + d_i \cdot T^3$$

Siendo los C_{p_i} las capacidades caloríficas molares de los compuestos al estado gaseoso ideal.

Sistemas Gaseosos

Como:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^*}$$

Y el estado de referencia es la fugacidad del componente puro al estado gaseoso ideal a la temperatura del sistema y a la presión de 1 atm, entonces:

$$a_i = \frac{f_i}{1 \text{ atm}}$$

$$a_i = \frac{v_i \cdot P_i}{1 \text{ atm}}$$

Si el sistema tiene comportamiento de gas ideal:

$$v_i = 1 \quad y \quad a_i = \frac{P_i}{1 \text{ atm}}$$

O sea que, si el sistema gaseoso tiene comportamiento ideal, la actividad es igual al número de atmósferas que le corresponde a la presión parcial de esa sustancia.

De la ecuación 1.5 y suponiendo que a_i es a_{ieq} [4]:

$$K = \prod a_i^{\alpha_i} = \prod \left(\frac{v_i \cdot P_i}{1 \text{ atm}} \right)^{\alpha_i} = \prod v_i^{\alpha_i} \cdot \prod \left(\frac{P_i}{1 \text{ atm}} \right)^{\alpha_i} = K_v \cdot K_P \quad 1.7$$

Como:

$$P_i = x_i \cdot P$$

Entonces:

$$K = K_v \cdot \prod x_i^{\alpha_i} \cdot \left(\frac{P}{1\text{atm}}\right)^{\Delta\alpha} = K_v \cdot K_x \cdot \left(\frac{P}{1\text{atm}}\right)^{\Delta\alpha} \quad 1.8$$
$$\Delta\alpha = \sum_i \alpha_i$$

A su vez:

$$x_i = \frac{n_i}{n_t}$$

$$K = K_v \cdot \prod n_i^{\alpha_i} \cdot \left(\frac{P}{1\text{atm} \cdot n_t}\right)^{\Delta\alpha} = K_v \cdot K_n \cdot \left(\frac{P}{1\text{atm} \cdot n_t}\right)^{\Delta\alpha} \quad 1.9$$

Si el sistema tiene comportamiento ideal:

$$K_v = 1 \quad y \quad K = K_n \cdot \left(\frac{P}{1\text{atm} \cdot n_t}\right)^{\Delta\alpha}$$

Cualquiera sea la forma de expresar la constante de equilibrio, ésta siempre es adimensional.

A partir de las ecuaciones 1.7, 1.8 y 1.9 es factible calcular el avance/ conversión que tendrá el sistema cuando alcance el equilibrio. Se trata de una ecuación algébrica (no lineal) con tantas incógnitas como sustancias (reactivos y productos) tenga el sistema, que pueden ponerse en función de una única variable, la conversión o avance de la reacción [2].

Dado que:

$$n_i = n_i^0 + \alpha_i \cdot X$$

$$n_t = n_t^0 + \Delta\alpha \cdot X$$

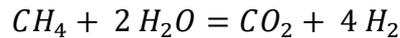
Reemplazando estas ecuaciones en la 1.9:

$$K = F_2(P, X, \text{Alimentación } (n_i^0))$$

Mientras que, de 1.6:

$$K = F_1(T)$$

Dada la reacción:



La alimentación es $n_{CH_4}:n_{H_2O}$, de 1:2

La reacción es endotérmica y la variación del $\ln(K)$ en función de la temperatura, que se determina a través de la ecuación 1.6, se reporta en la Figura 1.2 a).

La ecuación 1.9 nos permite obtener el avance de la reacción en el equilibrio (X_{eq}) a partir del cual se calcula la composición de equilibrio. Esto puede realizarse a través de dos formas: **numéricamente y gráficamente**.

Para la **resolución numérica**, puede emplearse el software Polymath 6.0, que posee la opción NLE para resolver Ecuaciones algebraicas no lineales. Se plantea K:

$$K = \frac{n_{CO_2} \cdot n_{H_2}^4}{n_{CH_4} \cdot n_{H_2O}^2} \cdot \left(\frac{P}{n_{total}} \right)^{\Delta\alpha}$$

Que en función de la conversión resulta:

$$K = \frac{\eta \cdot 4^4 \eta^4}{4 \cdot (1 - \eta)^3} \cdot \frac{P^2}{(3 + 2 \cdot \eta)^2} \quad 1.10$$

Esta expresión puede colocarse en función del avance en el equilibrio (X_{eq}), o bien de la conversión en el equilibrio (η_{eq}). En función de η presenta la ventaja de que es posible verificar si el valor de η obtenido se encuentra entre 0 y 1.

Si nos solicitan la conversión en el equilibrio para una temperatura $T^\circ=650^\circ\text{C}$ y una presión $P = 1 \text{ atm}$, observamos que el $\ln(K)=1.493$, de manera que $K=4.45$, así:

$$4^4 \cdot \eta^5 \cdot P^2 - K \cdot 4 \cdot (1 - \eta)^3 \cdot (3 + 2 \cdot \eta)^2 = 0$$

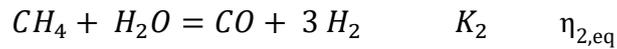
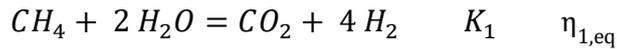
$$4^4 \cdot \eta^5 \cdot 1^2 - (4.45) \cdot 4 \cdot (1 - \eta)^3 \cdot (3 + 2 \cdot \eta)^2 = 0$$

Esta ecuación se resuelve numéricamente con Polymath, seleccionando en la opción NLE, algún método apropiado como por ejemplo Newton Raphson.

El valor de η encontrado (raíz de la ecuación) es la conversión en el equilibrio.

Por otra parte, en lo que a la **resolución gráfica** se refiere, se parte de la ecuación 1.10 se grafica K en función de η_{eq} , dándole valores a η_{eq} entre 0 y 1. Dado que K es una función exponencial, de ser apropiado puede graficarse el valor de $\ln(K)$ obtenido para cada conversión. Se obtienen así las curvas presentadas en la Figura 2 b), donde puede observarse la modificación de la conversión de equilibrio al variar la presión, o al modificar la relación de alimentación, donde el valor de K permanece constante, dado que la temperatura se mantiene en 650°C . Para una presión de 1 atm y una alimentación molar 1:2 se obtiene $\eta_{eq}=0.6$, es decir del 60%.

Si se tratara de un sistema de reacciones químicas que ocurren simultáneamente, como, por ejemplo:



Se plantean las constantes de equilibrio de las reacciones:

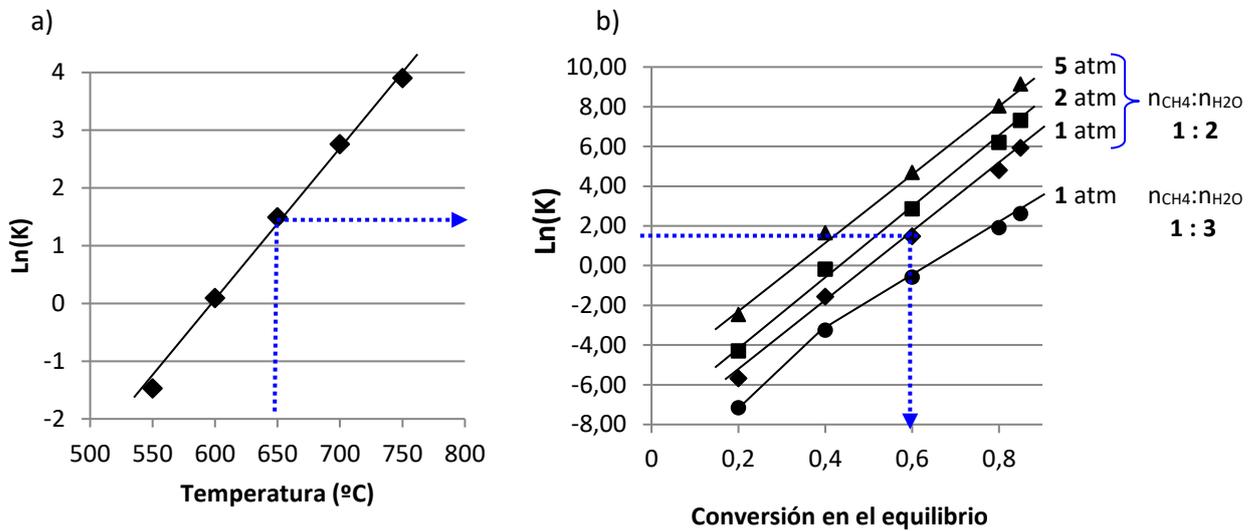


Figura 1.2: a) $K = F_1(T)$ y b) $K = F_2(P, X/\eta, n_i^0)$

$$K_1 = \frac{n_{CO_2} \cdot n_{H_2}^4}{n_{CH_4} \cdot n_{H_2O}^2} \cdot \left(\frac{P}{n_{total}} \right)^{\Delta\alpha}$$

$$K_2 = \frac{n_{CO} \cdot n_{H_2}^3}{n_{CH_4} \cdot n_{H_2O}} \cdot \left(\frac{P}{n_{total}} \right)^{\Delta\alpha}$$

Se plantea el sistema de ecuaciones algebraicas a resolver:

$$F_1(\eta_{1,eq}, \eta_{2,eq}, P, Alimentación (n_i^0), K_1) = 0$$

$$F_2(\eta_{1,eq}, \eta_{2,eq}, P, Alimentación (n_i^0), K_2) = 0$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones no lineales de dos ecuaciones con dos incógnitas, se obtiene $\eta_{1,eq}$ y $\eta_{2,eq}$.

Sistema Heterogéneo en equilibrio

Si en la reacción que se lleva a cabo en el sistema intervienen algunos componentes al estado líquido o sólido puro, sus actividades pueden considerarse igual a la unidad, siempre que la presión no difiera mucho del estado de referencia utilizado. El efecto de la presión sobre la actividad de un sólido o un líquido viene dado por:

$$\left(\frac{d \ln(a_i)}{dP}\right)_T = \frac{V_i - V_i^0}{R \cdot T}$$

donde V_i es el volumen molar del sólido o líquido en el sistema en equilibrio y V_i^0 es el volumen molar del sólido o líquido en el estado de referencia.

Como los líquidos y los sólidos son prácticamente incompresibles a presiones moderadas, la actividad no será afectada por la presión ya que $V_i \approx V_i^0$. Como el estado de referencia es el que corresponde al sólido o líquido puros a la temperatura del sistema y a la presión de 1 atm, los sólidos o líquidos puros aún a presiones distintas de 1 atm, tendrán actividad próxima a la unidad.

Por ejemplo, en la reacción [5]:



La situación de equilibrio no se ve afectada por la cantidad de sólido siempre y cuando estas sustancias estén presentes. Si expresamos la constante de equilibrio en función de las actividades:

$$K = \frac{a_{CaO} \cdot a_{CO_2}}{a_{CaCO_3}}$$

Al tratarse de sólidos puros:

$$a_{CaO} = 1 \quad y \quad a_{CaCO_3} = 1$$

De manera que:

$$K = a_{CO_2} = P_{CO_2}$$

En la constante de equilibrio sólo aparecen términos cuyos reactivos puedan variar su presión parcial o concentración hasta alcanzar el equilibrio.

Para la reacción planteada, la condición de equilibrio exige que:

$$[\mu_{CaO(s)} + \mu_{CO_2(g)} - \mu_{CaCO_3(s)}]_{eq.} = 0$$

Para el CO_2 :

$$\mu_{CO_2(g)} = \mu_{CO_2(g)}^0 + R \cdot T \cdot \ln(P_{CO_2})_{eq.}$$

Mientras que, para sólidos puros y líquidos puros, si estuvieran presentes, debido a la poca tendencia de la Energía libre de Gibbs de una fase condensada a cambiar con la presión, tenemos:

$$\mu_{CaO(s)} = \mu_{CaO(s)}^0 \quad y \quad \mu_{CaCO_3(s)} = \mu_{CaCO_3(s)}^0$$

La condición de equilibrio será:

$$0 = \mu_{CaO(s)}^0 + \mu_{CO_2(g)}^0 - \mu_{CaCO_3(s)}^0 + R.T. \ln(P_{CO_2})_{eq.}$$

$$0 = \Delta G^0 + R.T. \ln(P_{CO_2})_{eq.}$$

$$K = (P_{CO_2})_{eq}$$

La constante de equilibrio contiene sólo la presión del gas sin embargo ΔG^0 contiene las energías libres estándar de todos los reactivos y productos.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA, PRESION Y COMPOSICION INICIAL SOBRE LA CONVERSION DE EQUILIBRIO

Principio de Le Chatelier

Si a un sistema en equilibrio (térmico, mecánico y químico) se lo perturba de su estado, se producirán dentro del mismo, cambios que traten de restablecer un nuevo estado de equilibrio. Por ejemplo, si la temperatura de un sistema fuera súbitamente aumentada a presión y conversión constante, el sistema no se encontrará ya en equilibrio. Si se aísla al sistema, se producirá la reacción en sentido tal de disminuir la temperatura (el sistema se autoajustará de manera de reducir el efecto de la perturbación inicial) [5].

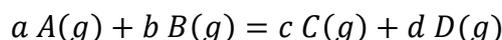
Sobre la base de esto Le Chatelier enunció su principio que dice:

"Si se pretende realizar un cambio de presión, temperatura o concentración en un sistema en equilibrio, entonces el estado de equilibrio se modificará, si es posible, de tal manera de disminuir la magnitud de la alteración en el factor que fue modificado".

Por supuesto que el principio del equilibrio móvil de Le Chatelier es aplicable a perturbaciones moderadas.

Análisis del Efecto de las distintas variables

Examinemos el comportamiento de un sistema reaccionante a la luz de este principio, para ello consideremos una reacción entre sustancias gaseosas que se comportan como gas ideal:



Bajo estas circunstancias y de acuerdo a las ecuaciones 1.7, 1.8 y 1.9:

$$K = K_v \cdot K_P = K_v \cdot K_x \cdot \left(\frac{P}{1atm}\right)^{\Delta\alpha} = K_v \cdot K_n \cdot \left(\frac{P}{1atm \cdot n_t}\right)^{\Delta\alpha}$$

siendo K sólo función de la temperatura.

Considerando comportamiento ideal de la fase gaseosa:

$$K = K_P = K_x \cdot \left(\frac{P}{1atm}\right)^{\Delta\alpha} = K_n \cdot \left(\frac{P}{1atm \cdot n_t}\right)^{\Delta\alpha}$$

a) Agregado de un gas inerte a presión y temperatura constantes

$$K = K_n \cdot \left(\frac{P}{1atm \cdot n_t} \right)^{\Delta\alpha}$$

El agregado de un gas inerte a P y T constantes provoca un incremento del número total de moles (n_t), con lo cual K_n deberá aumentar si $\Delta\alpha > 0$ o bien disminuir si $\Delta\alpha < 0$, para mantener la constancia de la relación (K se mantiene constante, ya que no se modifica la temperatura), por lo tanto, la reacción ocurrirá de forma de dar más C y D si $\Delta\alpha > 0$ incrementándose la conversión en el equilibrio y menos C y D si $\Delta\alpha < 0$, disminuyendo la conversión en el equilibrio.

b) Agregado de un gas inerte a volumen y temperatura constante

$$K = K_n \cdot \left(\frac{P}{1atm \cdot n_t} \right)^{\Delta\alpha} = K_n \cdot \left(\frac{R \cdot T}{V} \right)^{\Delta\alpha}$$

ya que:

$$\frac{P}{n_t} = \frac{R \cdot T}{V}$$

Dado que T y V son constantes, el término entre paréntesis no variará, K_n no variará y por lo tanto no habrá cambios en los moles de los reactivos y productos presentes en el equilibrio.

c) Variación de la presión del sistema a temperatura constante

$$K = K_x \cdot \left(\frac{P}{1atm} \right)^{\Delta\alpha}$$

Por un incremento de P, si $\Delta\alpha < 0$, $P^{\Delta\alpha}$ disminuirá, entonces K_x deberá aumentar y la reacción se desplazará a la derecha. Por el contrario, si $\Delta\alpha > 0$, $P^{\Delta\alpha}$ aumentará, por lo que K_x deberá disminuir, desplazándose la reacción hacia la izquierda.

En forma similar pero opuesta sucederá si se disminuye P [4].

d) Agregado de un reactivo o producto a volumen y temperatura constantes.

$$K = K_n \cdot \left(\frac{P}{1atm \cdot n_t} \right)^{\Delta\alpha} = K_n \cdot \left(\frac{R \cdot T}{V} \right)^{\Delta\alpha}$$

Si se agregan C o D (productos) traerá como consecuencia que K_n tienda a aumentar inicialmente, para mantener la constancia de K, dado que R, T y V son constantes, la reacción se llevará a cabo hacia la izquierda para disminuir K_n a su valor original. De la

misma manera la reacción se desplazará hacia la derecha si se agregan A o B (reactivos).

e) Agregado de un reactivo o producto a presión y temperatura constantes

Este caso necesita mayor atención. Dado que:

$$K = K_n \cdot \left(\frac{P}{1 \text{ atm} \cdot n_t} \right)^{\Delta\alpha}$$

siendo P constante, el agregado de un reactivo o producto modificará tanto K_n como n_t y esto deberá llevarse a cabo de manera de mantener K constante.

Para esto realizaremos el siguiente análisis:

Primero determinaremos como varía inicialmente K_p por agregado de un reactivo o producto. En función de esto sabremos que la reacción se producirá tratando de llevar a K a su valor inicial y por lo tanto como se modificará el equilibrio.

Si calculamos:

$$\left(\frac{\partial K}{\partial n_j} \right)_{T,P,ni} = \frac{P^{\Delta\alpha}}{n_t^{2\Delta\alpha}} \left[n_t^{\Delta\alpha} \cdot \left(\frac{\partial K_n}{\partial n_j} \right)_{T,P,ni} - K_n \cdot \left(\frac{\partial n_t^{\Delta\alpha}}{\partial n_j} \right)_{T,P,ni} \right] \quad 1.11$$

Pero:

$$K_n = \prod_j n_j^{\alpha_j}$$

$$\left(\frac{\partial K_n}{\partial n_j} \right)_{T,P,ni} = \frac{\alpha_j \cdot K_n}{n_j}$$

Y

$$\left(\frac{\partial n_t^{\Delta\alpha}}{\partial n_j} \right)_{T,P,ni} = \Delta\alpha \cdot n_t^{(\Delta\alpha-1)}$$

reemplazando en la ecuación 1.11:

$$\left(\frac{\partial K}{\partial n_j} \right)_{T,P,ni} = \frac{P^{\Delta\alpha}}{n_t^{2\Delta\alpha}} \left[n_t^{\Delta\alpha} \cdot \frac{\alpha_j \cdot K_n}{n_j} - K_n \cdot \Delta\alpha \cdot n_t^{(\Delta\alpha-1)} \right]$$

$$\left(\frac{\partial K}{\partial n_j} \right)_{T,P,ni} = \frac{P^{\Delta\alpha}}{n_t^{\Delta\alpha}} \frac{\alpha_j \cdot K_n}{n_j} - \frac{P^{\Delta\alpha}}{n_t^{\Delta\alpha}} \frac{K_n \cdot \Delta\alpha}{n_t} \cdot \frac{n_j}{n_j}$$

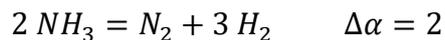
$$\left(\frac{\partial K}{\partial n_j} \right)_{T,P,ni} = \frac{P^{\Delta\alpha}}{n_t^{\Delta\alpha}} \frac{K_n}{n_j} (\alpha_j - \Delta\alpha \cdot x_j)$$

De la ecuación anterior surge que K aumentará inicialmente al aumentar n_j si la relación:

$$(\alpha_j - \Delta\alpha \cdot x_j) > 0$$

Por lo tanto, el sistema reaccionará tratando de disminuir K a su valor original, disminuyendo la conversión en el equilibrio. Sucederá lo contrario si K disminuye inicialmente al aumentar n_j , lo cual ocurrirá si la relación entre paréntesis es negativa. En este caso el sistema reaccionará tratando de aumentar K a su valor original, incrementándose la conversión de equilibrio.

Por ejemplo, consideremos la reacción:



Para el amoníaco:

$$(\alpha_j - \Delta\alpha \cdot x_j) = -2 - x_{NH_3} \cdot 2$$

Esta diferencia será siempre negativa o sea K disminuye inicialmente al agregar NH_3 y el sistema reaccionará aumentando el valor de K a su valor normal, por lo tanto, aumentando la conversión.

Para el hidrógeno:

$$(\alpha_j - \Delta\alpha \cdot x_j) = 3 - x_{H_2} \cdot 2$$

la expresión será siempre positiva, por lo tanto, la reacción tratará de disminuir el valor de K a su valor normal o sea disminuye la conversión de equilibrio.

Para el nitrógeno:

$$(\alpha_j - \Delta\alpha \cdot x_j) = 1 - x_{N_2} \cdot 2$$

la expresión será mayor que cero si $x_{N_2} < 0,5$ y será menor que cero si $x_{N_2} > 0,5$.

O sea, para $x_{N_2} < 0,5$ un aumento de nitrógeno hace disminuir la conversión; por el contrario, para $x_{N_2} > 0,5$ un aumento de nitrógeno provocará un aumento de la conversión.

f) Efecto de la temperatura

Siendo:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \cdot \Delta S^*$$

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^*}{R \cdot T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_T^*}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_T^*}{R}\right)$$

el efecto de moderadas perturbaciones de la temperatura sobre ΔH^* y ΔS^* es muy poco notable por lo tanto podemos considerar para este análisis a los dos parámetros constantes con la temperatura. Con esto la ecuación anterior queda:

$$K = B \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_T^*}{R \cdot T}\right)$$

Siendo:

$$B = \exp\left(\frac{\Delta S_T^*}{R}\right)$$

Si la reacción es exotérmica ΔH^* será negativo y por lo tanto a medida que crece la temperatura disminuirá el valor de la constante de equilibrio y por ende disminuirá el avance de la reacción en el equilibrio [1, 4].

Todo lo contrario sucederá si la reacción es endotérmica. Para este caso ΔH^* será positivo y a medida que aumente la temperatura, aumentará K y aumentará X_{eq} .

En la Figura 1.3 y 1.4 se indican las curvas características para cada caso [3].

Las curvas indicadas en los diagramas son curvas isocinéticas, es decir de igual velocidad de reacción, que para este caso corresponden a velocidad de reacción nula.

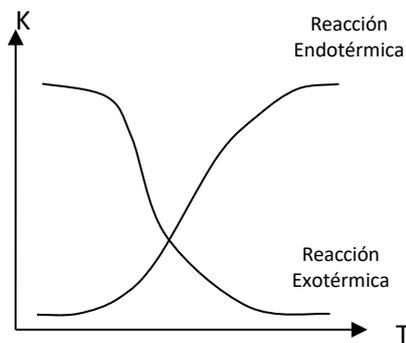


Figura 1.3: Variación de la constante de equilibrio con la temperatura

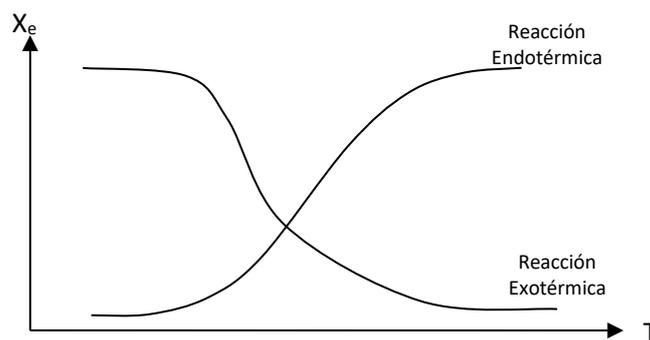
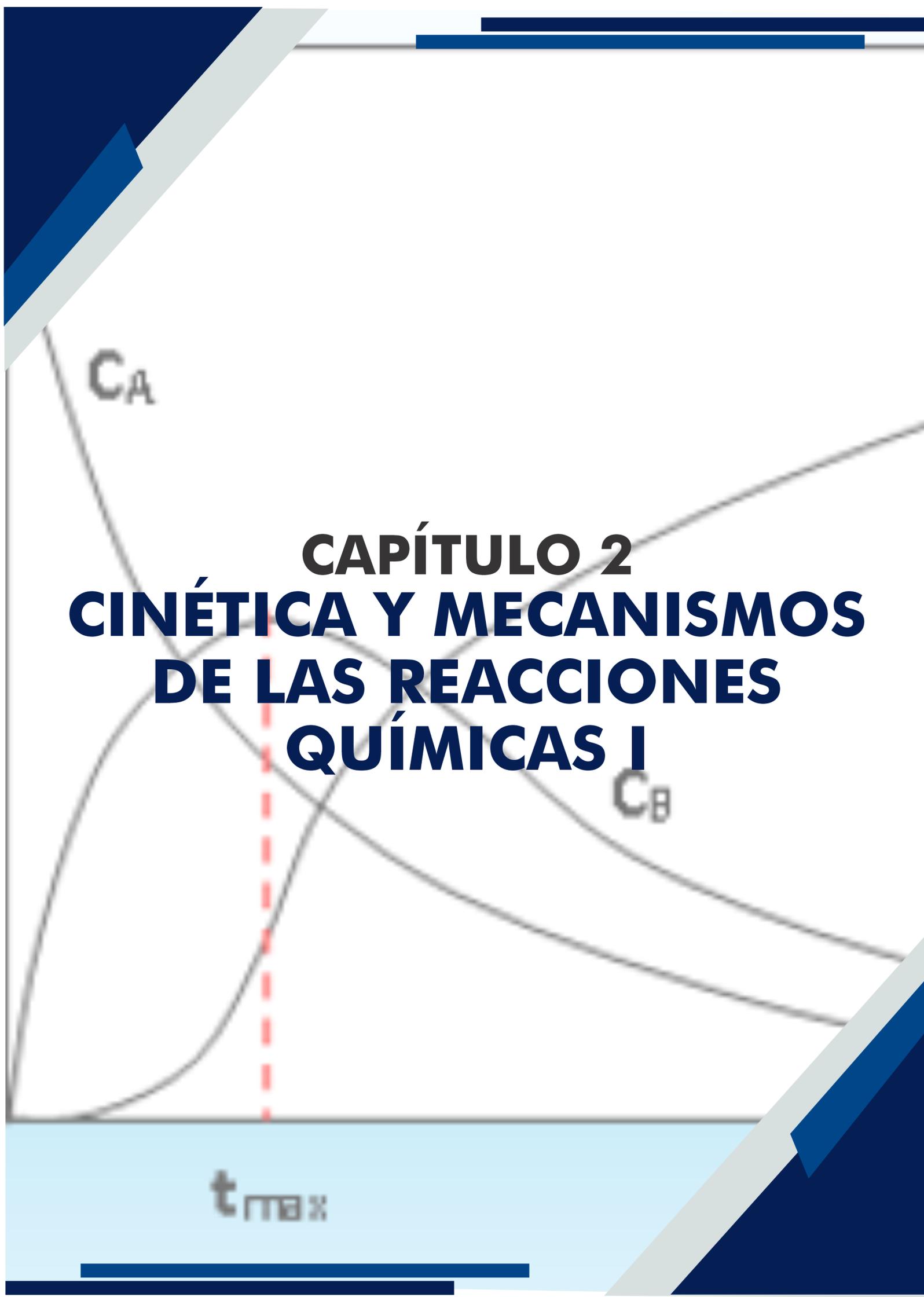


Figura 1.4: Variación del avance de reacción en el equilibrio con la temperatura

Si el sistema es de comportamiento no ideal la temperatura tendrá efecto también sobre K_v , tendiendo éste a la unidad a medida que la temperatura aumenta y la presión disminuye.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Smith, J.M. y Van Ness, H.C.; "Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química". Mc Graw-Hill, México (1980).
- 2) M.J. Moran y H.N. Shapiro; "Fundamentos de Termodinámica Técnica", Editorial Reverté, S.A., Barcelona-España (2004).
- 3) Hougen, O., Watson, K. y Ragatz, R.; "Principio de los Procesos Químicos". Tomo II. Editorial Reverte S.A., Buenos Aires (1964).
- 4) Balzhiser, R., Samuels, M. y Eliassen, J.; "Termodinámica Química para Ingenieros", Ed. Prentice-Hall int. (1972).
- 5) Castellan, G.;" Físicoquímica". Addison Wesley Iberoamericana, E.U.A. (1987).



The image features a graph with a white background and a light blue horizontal axis. Two curves are plotted: one labeled C_A that starts at a high value and decays exponentially towards the x-axis, and another labeled C_B that starts at zero and increases, mirroring the decay of C_A . A vertical red dashed line is drawn from the x-axis to the C_B curve. The x-axis is labeled t_{max} at the point where this line intersects it. The title 'CAPÍTULO 2 CINÉTICA Y MECANISMOS DE LAS REACCIONES QUÍMICAS I' is centered in bold blue text over the graph.

CAPÍTULO 2 CINÉTICA Y MECANISMOS DE LAS REACCIONES QUÍMICAS I

t_{max}

CINÉTICA Y MECANISMOS DE LAS REACCIONES QUÍMICAS (I)

Introducción

El Ingeniero Químico está interesado en la cinética de las reacciones químicas, para diseñar los equipos donde estas se llevan a cabo, sacar el máximo provecho de su funcionamiento y asegurar la estabilidad del sistema y constancia de la calidad de los productos. Para estos fines al Ingeniero le interesaría solamente una descripción puramente fenomenológica (observación empírica de los fenómenos) de la reacción sin ninguna mención de los mecanismos íntimos, de naturaleza fisicoquímica según los cuales se realiza el fenómeno a escala atómica.

Es decir, que el tema de cinética química podría suprimirse, dando en cambio la descripción fenomenológica, en forma de una tabla, de los valores de velocidad de reacción en función de las variables de estado iniciales del sistema. Esto se ejemplifica en la Tabla 2.1, para una reacción:

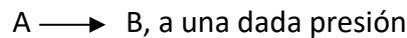


Tabla 2.1: Velocidad de reacción en función de la temperatura y la alimentación

T	C_A^0	C_B^0	r^0
T_1	C_{A1}^0	0	r_1
T_1	C_{A2}^0	0	r_2
T_1	C_{A3}^0	0	r_3
T_1	C_{A1}^0	C_{B1}^0	r_4
T_1	C_{A1}^0	C_{B2}^0	r_5
T_1	C_{A1}^0	C_{B3}^0	r_6
T_2	C_{A1}^0	0	r_7
T_2	C_{A2}^0	0	r_8
T_2	C_{A3}^0	0	r_9
T_2	C_{A1}^0	C_{B1}^0	r_{10}
T_2	C_{A1}^0	C_{B2}^0	r_{11}
T_2	C_{A1}^0	C_{B3}^0	r_{12}
T_3	C_{A1}^0	0	r_{13}
T_3	C_{A2}^0	0	r_{14}
T_3	C_{A3}^0	0	r_{15}
T_3	C_{A1}^0	C_{B1}^0	r_{16}
T_3	C_{A1}^0	C_{B2}^0	r_{17}
T_3	C_{A1}^0	C_{B3}^0	r_{18}

En la tabla se reportan concentraciones iniciales y velocidad de reacción inicial, sin embargo, es importante la modificación de estas variables durante el transcurso de la reacción; lo que dependerá del tipo de reactor y modelo de flujo empleados.

Sin embargo, esta descripción cinética por varios motivos no es satisfactoria.

En primer lugar, determinar experimentalmente las velocidades de la gran diversidad de reacciones existentes en la infinidad de condiciones en las que pueden ser requeridas es una tarea prácticamente imposible.

En segundo lugar, la extrapolación e interpolación de datos a partir de tablas empíricas conlleva mucho error y requiere del conocimiento de los fenómenos para la derivación de las expresiones semi-empíricas.

Finalmente, la obtención de velocidades de reacción, que desde el punto de vista conceptual y matemático resulta ser una derivada primera, acarrea cierto error experimental y más aún el análisis de la variación de la velocidad de reacción con sus parámetros (T, P, concentraciones), que resultan ser derivadas segundas.

Por estos motivos resulta conveniente la obtención de modelos, a partir de la interpretación fisicoquímica de los fenómenos a escala atómica, que se traducen en expresiones cinéticas de la velocidad de reacción en función de las variables de las que esta depende.

Velocidad de las Reacciones Químicas

El concepto de velocidad de una reacción química se encuentra vinculado con la variación de la cantidad de alguna sustancia presente en un sistema cerrado, donde ocurre una reacción química.

En un sistema cerrado donde se llevan a cabo J reacciones linealmente independientes, definidas como:

$$\alpha \cdot S = 0$$

Dónde:

α : Matriz de coeficientes estequiométricos

S: Vector de las I sustancias químicas participantes

Llamaremos genéricamente velocidad de producción del componente i a la magnitud:

$$R_i = \frac{dn_i}{dt} \quad i = 1, 2, 3, \dots, I \quad 2.1$$

Donde, si R_i es negativo el compuesto i es un reactivo y la magnitud indica la velocidad de desaparición del componente i. Si R_i es positivo el compuesto i es un producto de reacción y la magnitud indica la velocidad de formación del componente i [1].

De la misma manera, para la j-ésima reacción del sistema, podemos definir la velocidad de reacción como la variación del grado de avance de la reacción j (X_j):

$$r_j = \frac{dX_j}{dt} \quad j = 1, 2, 3, \dots, J \quad 2.2$$

La relación entre las velocidades de producción de las distintas sustancias y las velocidades de reacción puede obtenerse derivando la expresión del Balance de Materia, que expresada en forma vectorial es:

$$\vec{n} = \vec{n}_0 + \alpha^T \cdot \vec{X}$$

Derivando:

$$\vec{R} = \alpha^T \cdot \vec{r}$$

Si analizamos el concepto de velocidad de reacción a partir de la ecuación de cambio para la materia:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (c_i v) + \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) + R_i$$

En un sistema cerrado y homogéneo, la variación de la cantidad o concentración de una sustancia, es debida a la reacción química:

$$\frac{dc_i}{dt} = R_i$$

Si se eligen J componentes guía tales que la porción de la matriz α que les corresponde (α_g) sea no singular (cuadrada y cuyo determinante es no nulo):

$$R = \begin{bmatrix} R' \\ R_g \end{bmatrix}$$

$$\alpha = [\alpha' \quad \alpha_g]$$

Entonces:

$$R' = \alpha'^T \cdot r \quad y \quad R_g = \alpha_g^T \cdot r$$

Y a partir de la última:

$$r = (\alpha_g^T)^{-1} \cdot R_g$$

Las velocidades de reacción definidas por las ecuaciones 2.1 y 2.2 son magnitudes extensivas y están medidas en moles por unidad de tiempo. Por muchas razones teóricas y prácticas conviene utilizar para ellas una magnitud intensiva. Para transformar la extensiva en una intensiva basta dividirla con alguna magnitud asociada con la dimensión del sistema que permanezca constante o aproximadamente constante durante el proceso.

Para **sistemas líquidos**, la magnitud más comúnmente utilizada en fisicoquímica es el volumen, con lo cual tendríamos:

$$r_j = \frac{1}{V} \cdot \frac{dX_j}{dt} \quad y \quad R_i = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt}$$

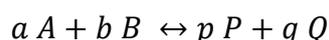
Para **reacciones en fase gaseosa**, el volumen tiene el inconveniente de que en muchos casos no se mantiene constante y en general es función de la composición, la temperatura y la presión, y por lo tanto del avance de las reacciones. En lugar del volumen suele utilizarse la masa o el número inicial de moles del sistema.

En **sistemas heterogéneos**, donde la reacción ocurre sobre la superficie de interfase, en vez del volumen se utiliza el área de interfase (superficie específica), la superficie activa o la masa de una de las fases (como la masa de catalizador en catálisis heterogénea).

REACCIONES ELEMENTALES

Las reacciones químicas se clasifican en reacciones elementales y reacciones complejas. Las reacciones elementales son aquellas que se producen por la interacción directa y simultánea de los reactivos en la proporción indicada por la estequiometría. Se denominan también simples o estequiométricas. La forma de la dependencia de la velocidad de reacción con el estado del sistema (presión, temperatura y composición) ha sido sugerida por una gran cantidad de estudios experimentales y puede preverse por la teoría de los choques y por la teoría del complejo activado (también denominada teoría de las velocidades absolutas de reacción).

De acuerdo a la teoría de los choques, dada la reacción elemental:



Que implica la interacción de a moléculas de A con b moléculas de B, la misma tiene una velocidad directa dada por la expresión:

$$r_+ = k_+ \cdot C_A^a \cdot C_B^b = k_+ \cdot \prod_i C_i^{\beta_i}$$

Y la inversa:

$$r_- = k_- \cdot C_P^p \cdot C_Q^q = k_- \cdot \prod_i C_i^{\gamma_i}$$

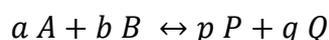
De modo que r será:

$$r = r_+ - r_- = k_+ \cdot \prod_i C_i^{\beta_i} - k_- \cdot \prod_i C_i^{\gamma_i} \quad 2.3$$

Donde k_+ y k_- son funciones de la temperatura.

Orden y Molecularidad

El orden total se define como el número total de moléculas o átomos de aquellas sustancias reaccionantes cuyas concentraciones, al variar en función del tiempo, participan en la expresión de la velocidad de reacción. Por ejemplo, si la reacción es:



La expresión de la velocidad de reacción es:

$$r = k_+ \cdot C_A^a \cdot C_B^b - k_- \cdot C_P^p \cdot C_Q^q$$

El orden total de la reacción directa es: $a+b$

El orden total de la reacción inversa es: $p+q$

El orden con respecto a A es: a

El orden con respecto a B es: b

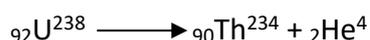
La suma de los órdenes se conoce también como molecularidad u orden aparente.

El modo más sencillo que podemos imaginar para el transcurso de una reacción química es suponiendo que las moléculas del lado izquierdo en la ecuación estequiométrica se encuentran en un punto y, como consecuencia de una rápida redistribución de sus electrones de enlace, aparecen las especies del lado derecho de la ecuación. Así la reacción tiene lugar en una sola etapa. El término empleado para referirse al proceso descrito es reacción elemental. Estas reacciones se subdividen, según el número de moléculas, incluyendo iones y radicales libres, que toman parte en el proceso de reacción. En muchos casos son dos las especies reaccionantes y el proceso se denomina bimolecular. A veces es una sola la molécula que participa y se dice que la reacción es unimolecular. Muy raramente son tres las especies implicadas, y se dice que es un proceso trimolecular. La molecularidad es un número entero positivo del que no se conocen valores mayores que tres.

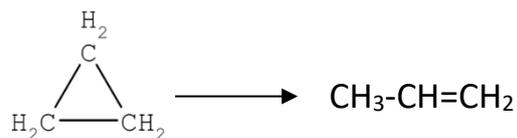
Como ejemplos se pueden citar las siguientes reacciones:

Unimolecular:

Un ejemplo común de reacción unimolecular es la desintegración radiactiva, por ejemplo, la emisión espontánea de una partícula alfa de uranio-238 para dar torio y helio:

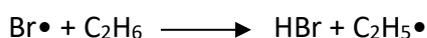


También se puede mencionar la isomerización de ciclopropano en fase gas para dar propeno [2]:



Bimolecular:

Las reacciones bimoleculares verdaderas que existen son reacciones que incluyen radicales libres:



La reacción bimolecular entre el oxígeno y el metanol:

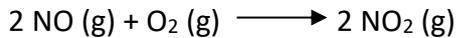


Los coeficientes estequiométricos en esta reacción son idénticos a las potencias en la Ley de velocidad y tanto la reacción como la Ley de velocidad son elementales.

Sin embargo, hay muchas reacciones en las cuales los coeficientes estequiométricos de la reacción son idénticos a los órdenes, pero las reacciones no son elementales debido a factores como que la ruta involucra intermediarios activos y reacciones en serie. Para reacciones de este tipo que no son elementales, pero cuyos coeficientes son idénticos a los órdenes, se dice que la reacción sigue una ley de velocidad elemental. Un ejemplo de ella es la reacción en fase gaseosa entre el H_2 y el I_2 [2]:



Trimolecular (poco frecuentes): La siguiente, al igual que la última mencionada, sigue una Ley de velocidad elemental:



La experiencia prueba que no siempre las reacciones ocurren obedeciendo la ley cinética antes indicada, sino otra (reacciones no elementales) similar, pero cuyos exponentes difieren de los coeficientes estequiométricos. Así, podría ocurrir que la ley cinética sea:

$$r = k_+ \cdot C_A^{v_a} \cdot C_B^{v_b}$$

Donde v_a y v_b son los órdenes con respecto a cada uno de los reactivos A y B y el orden total ($v_a + v_b$).

Método Diferencial e Integral

Los reactores intermitentes se emplean principalmente para determinar parámetros de Ley de velocidad de reacciones homogéneas. Esta determinación se lleva a cabo usualmente midiendo la concentración en función del tiempo y después usando el método de análisis de datos diferencial o integral para determinar el orden de reacción y la constante de velocidad de reacción. Si se monitorea algún parámetro de la reacción distinto de la concentración, como la presión, el balance molar debe reescribirse en términos de la variable medida [3].

Si en la reacción participan dos reactivos (A y B), la reacción podría efectuarse primero en exceso de B para que su concentración permanezca prácticamente constante durante el curso de la reacción y así poder determinar el orden con respecto a A. Luego, la reacción se llevará a cabo en exceso de A para determinar el orden con respecto a B [3].

Método Diferencial de Análisis

Consideramos una reacción que se lleva a cabo isotérmicamente, en un reactor intermitente de volumen constante y registrando la concentración en función del tiempo [3]. La reacción es:



Con una ley de velocidad:

$$r = k \cdot C_A^\alpha$$

Al combinar el balance molar con la ley de velocidad obtenemos:

$$R_A = \alpha_A \cdot r = -r = -k \cdot C_A^\alpha = \frac{dC_A}{dt}$$

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{\Delta C_A}{\Delta t} = k \cdot C_A^\alpha$$

Tomando logaritmo natural a ambos lados de la ecuación:

$$\ln r = \ln k + \alpha \cdot \ln C_A$$

Graficando $\ln(r)$ versus $\ln(C_A)$ (Figura 2.1) vemos que la pendiente de la recta es el orden de reacción α . La constante de velocidad de reacción k puede obtenerse a partir de la ordenada al origen.

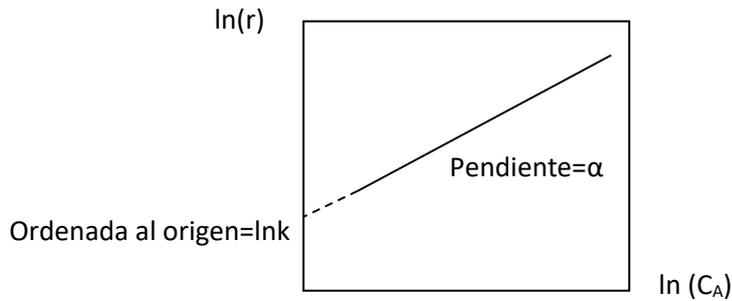


Figura 2.1: Método Diferencial para determinar el orden de reacción

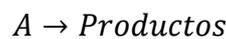
Para obtener los valores de velocidad de reacción usados en esta gráfica ($-dC_A/dt$) debemos diferenciar los datos de concentración – tiempo numéricamente o gráficamente.

Método Integral

Para determinar el orden de reacción por el método integral, suponemos el orden de reacción n e integramos la ecuación diferencial empleada para modelar el sistema intermitente. Si el orden que asumimos es correcto, la gráfica apropiada (determinada a partir de la integración) de los datos concentración – tiempo debería ser lineal. El método integral se usa con mayor frecuencia cuando el orden es conocido y se desea evaluar las constantes de velocidad de reacción a diferentes temperaturas para determinar la energía de activación [3].

En el método integral buscamos una función apropiada de la concentración que corresponde a una ley de velocidad particular que es lineal con respecto al tiempo. Analizaremos cómo obtener gráficas lineales para reacciones de orden cero, primero y segundo.

Para la reacción:



Efectuada en un reactor intermitente a volumen constante, el balance en moles es:

$$R_A = \frac{dC_A}{dt}$$

Para una **reacción de orden cero**:

$$R_A = \alpha_A \cdot r = -r = -k \cdot (C_A)^0 = -k$$

Combinando:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k$$

E integrando con $C_A=C_A^0$ para $t=0$, tenemos:

$$C_A = C_A^0 - k \cdot t$$

Una gráfica de C_A versus tiempo será lineal, con pendiente $(-k)$, para una reacción de orden cero en un reactor intermitente de volumen constante (Fig. 2.2 a)).

Si la **reacción es de primer orden**, la combinación del balance en moles y la ley de velocidad dan:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A$$

Con la condición $C_A=C_A^0$ para $t=0$, tenemos:

$$\ln \frac{C_A^0}{C_A} = k \cdot t$$

Por lo tanto, la gráfica de $\ln(C_A^0/C_A)$ versus tiempo es lineal con pendiente k (Fig. 2.2 b)).

Si la **reacción es de segundo orden** entonces:

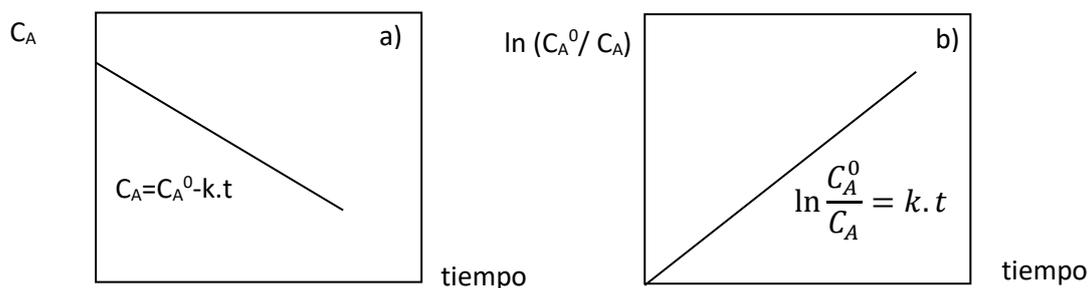
$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^2$$

Integrando con $C_A=C_A^0$ para $t=0$, se obtiene:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} = k \cdot t$$

Una gráfica de $1/C_A$ en función del tiempo debe ser lineal con pendiente k (Fig. 2.2 c)).

En la Figura 2.2 a), b) y c), al graficar la función de C_A en función del tiempo resultante para cada uno de los órdenes analizados, si las gráficas son lineales concluimos que las reacciones son de orden 0, primero y segundo respectivamente. Sin embargo, si los gráficos no fuesen lineales, significa que el orden de reacción propuesto no se ajusta a los datos experimentales. La gráfica podrá corresponder asimismo a una función de la conversión vs el tiempo.



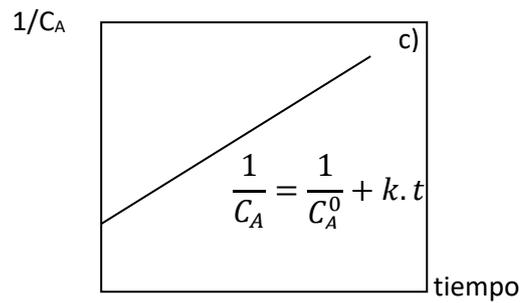


Figura 2.2: Método Integral: a) Reacción de orden cero, b) reacción de 1° orden y c) reacción de 2° orden.

En la Tabla 2.2 se presenta la dependencia de las unidades de la constante de velocidad de reacción y la funcionalidad de C_A con el orden de la reacción:

Tabla 2.2: Unidades de la constante cinética y expresiones de C_A versus t para distintos órdenes

Orden de Reacción	Unidades de k	Función de C_A con el tiempo
0	Mol/(tiempo . volumen)	$C_A = C_A^0 - k.t$
1	1/tiempo	$C_A = C_A^0 \cdot \exp(-k.t)$
2	Volumen/(mol . tiempo)	$C_A = \frac{1}{\left(\frac{1}{C_A^0} + k.t\right)}$

La Figura 2.3 muestra la variación de C_A con el tiempo para los distintos órdenes de reacción estudiados. Puede observarse una disminución lineal de C_A con el tiempo, para la reacción de orden cero, en tanto que, C_A decrece monótonamente con el tiempo para reacciones de 1° y 2° orden, siendo más marcado el decrecimiento para la de 1° orden.

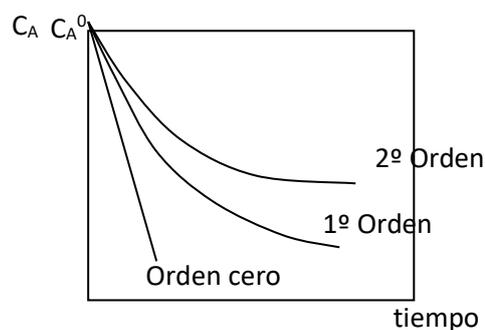


Figura 2.3: Variación de C_A con el tiempo para orden cero y 1° y 2° orden

Tiempo de Vida Media o Vida Media

Para indicar la rapidez de los procesos cinéticos, se emplea el concepto de vida media de una reacción, $t_{1/2}$, definido como el tiempo que tarda la concentración de reactivo en disminuir a la mitad de su valor inicial. Determinando el tiempo de vida media de una reacción en función de la concentración inicial, se puede calcular el orden de reacción y la constante de velocidad [3].

Para una reacción de primer orden:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A$$

Si integramos con las condiciones: para $t=0$, $C_A=C_A^0$ y para $t= t_{1/2}$, $C_A=C_A^0/2$.

$$\ln \frac{C_A^0}{C_A^0/2} = k \cdot t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

Por lo tanto, para un proceso de 1º orden, el tiempo de vida media depende solo de la constante de velocidad de reacción y no depende en absoluto de la concentración inicial. Esta expresión interpreta correctamente las desintegraciones radiactivas que son un ejemplo de proceso de 1º orden.

Para obtener una expresión general del tiempo de vida media, partimos de la ecuación:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^n$$

$$-\int_{C_A^0}^{C_A^0/2} \frac{dC_A}{C_A^n} = \int_0^{t_{1/2}} k \cdot dt$$

$$-\left[\frac{C_A^{1-n}}{(1-n)} \right]_{C_A^0}^{C_A^0/2} = k \cdot t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k \cdot (n-1) \cdot (C_A^0)^{(n-1)}}$$

Esta ecuación demuestra que para una reacción cualquiera de un orden distinto de la unidad, el tiempo de vida media es proporcional a la concentración inicial elevada a la $(1-n)$. Si n es mayor que 1, $t_{1/2}$ se hace menor cuanto mayor sea la concentración inicial; para n inferior a 1 sucede justo lo opuesto.

Variación de la constante cinética k con la temperatura

La teoría de los choques derivada de la teoría cinética de los gases, establece que la reacción química elemental se produce como consecuencia del choque entre las moléculas de los reactivos y para que el choque dé lugar a una reacción, la energía cinética de las moléculas debe superar cierto límite denominado energía de activación. Una conclusión fundamental de la teoría de los choques es que la dependencia de la constante cinética con la temperatura es de la forma:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right)$$

Con una dependencia del factor pre-exponencial con la temperatura de la forma:

$$A = A' \cdot T^{1/2}$$

La Teoría del Estado de Transición o del Complejo Activado, establece que las moléculas de reactivo reaccionan entre si generando una sustancia intermedia de alta energía, denominada complejo activado. La descomposición de este complejo genera los productos de reacción. La suposición fundamental de esta teoría es que los reactivos se encuentran en equilibrio con el complejo activado.

Por ejemplo, si consideramos la reacción global:



El diagrama de energía potencial en función de las coordenadas de reacción, para esta reacción elemental, se indica en la figura 2.4, donde E_D y E_I son las energías de activación de la reacción directa e inversa respectivamente. Mientras que la diferencia entre la energía de los productos y los reactivos, en un sistema a volumen constante, es el calor de reacción. La figura 2.4 A) corresponde a una reacción exotérmica y la B) a una reacción endotérmica.

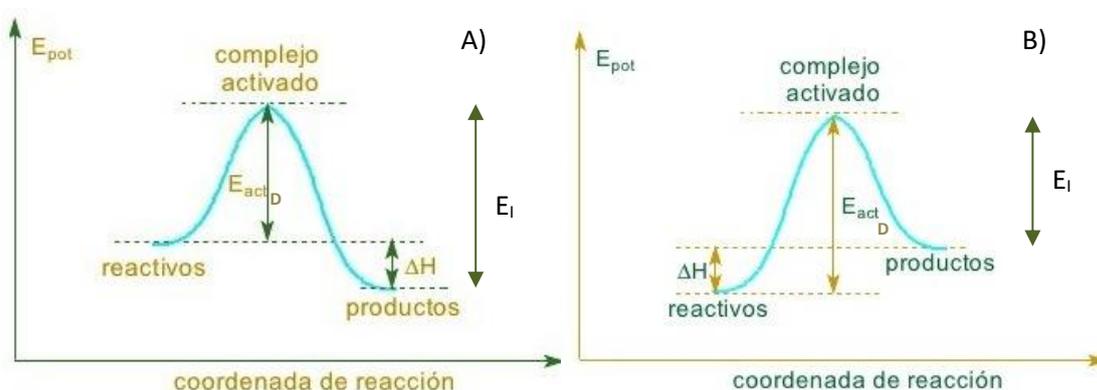


Figura 2.4: Diagrama de energía potencial en función del progreso de la reacción.
A) Reacción exotérmica y B) Reacción Endotérmica

Según la teoría del complejo activado la dependencia de la constante cinética con la temperatura es de la forma:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right)$$

Con el factor pre-exponencial dependiendo de la temperatura según:

$$A = A' \cdot T$$

Mientras que de acuerdo a la Ley de Arrhenius la funcionalidad de k con la temperatura es:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad 2.4$$

Siendo A independiente de la temperatura. Esta dependencia de la constante cinética con la temperatura es la universalmente aceptada.

En esta expresión el factor pre-exponencial A representa el número total de choques que se producen y el término exponencial representa la fracción de esos choques que resultan efectivos y superan el umbral de energía necesario para que se produzca la reacción, E.

Una forma alternativa de esta ecuación se obtiene tomando logaritmo en ambos miembros:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R \cdot T}$$

Esta ecuación implica que el logaritmo de la constante de velocidad sea una función lineal del inverso de la temperatura. Este tipo de representaciones se denominan gráficos de Arrhenius. Los dos parámetros que aparecen en la ecuación A y E se suponen independientes de la temperatura, en el rango de temperatura de trabajo. El parámetro A siempre tiene las mismas unidades que la constante de velocidad correspondiente. El parámetro E tiene las mismas dimensiones que (R.T) y sus valores están en el intervalo de 12 a 50 Kcal/mol. La ecuación de Arrhenius es una ecuación puramente empírica, que sirve como instrumento de interpolación o extrapolación de la constante de velocidad a otras temperaturas.

Realizando una representación gráfica del ln de la velocidad de reacción, o bien del ln de la constante de velocidad de reacción frente a 1/T se obtiene una línea recta de pendiente negativa, donde:

$$pendiente = -\frac{E}{R}$$

De donde es posible calcular la energía de activación para el rango de temperaturas de trabajo, mientras que de la ordenada al origen (ln(A)) es posible determinar el factor pre-exponencial. Cabe resaltar que la energía de activación es siempre positiva.

Las conclusiones de la Teoría de las Velocidades Absolutas son muy similares a la de la Teoría de los Choques, salvo en que la dependencia con la composición viene dada en función de las actividades o fugacidades en lugar de las concentraciones. Así, para la reacción anterior la expresión sería:

$$r = r_+ - r_- = k_+ \cdot \prod_i a_i^{\beta_i} - k_- \cdot \prod_i a_i^{\gamma_i} \quad 2.5$$

Ambas expresiones coinciden si el sistema es de comportamiento ideal, es decir si la actividad y la concentración coinciden.

Generalmente, si no hay efectos autocatalíticos, se cumplen las siguientes relaciones entre los coeficientes estequiométricos α_i y los órdenes de reacción β_i y γ_i [4]:

$$\begin{aligned} \alpha_i \cdot \beta_i &\leq 0 && \text{para la reacción directa} \\ \alpha_i \cdot \gamma_i &\geq 0 && \text{para la reacción inversa} \end{aligned}$$

A partir de la ecuación anterior, expresada en términos de la concentración (sistema ideal) es posible realizar las siguientes consideraciones:

Si k_- es nula, significa que la reacción es irreversible, lo cual solamente puede ocurrir muy lejos del equilibrio donde la velocidad de la reacción directa es mucho mayor que la velocidad de la reacción inversa:

$$r = k_+ \cdot \prod_i C_i^{\beta_i}$$

En el equilibrio, la velocidad total de la reacción es nula ($r=0$). Por el principio de reversibilidad microscópica esto se alcanza cuando la velocidad directa es igual a la velocidad inversa, de manera que:

$$\prod_i C_{i \text{ eq.}}^{\gamma_i - \beta_i} = \frac{k_+}{k_-} = K_{eq.}$$

De acuerdo con la definición de constante de equilibrio:

$$K_{eq.} = \prod_i C_{i \text{ eq.}}^{\alpha_i}$$

Debe cumplirse que [4]:

$$\gamma_i - \beta_i = \alpha_i$$

Pero los coeficientes estequiométricos son arbitrarios mientras que los órdenes de reacción no lo son, de modo que para tener en cuenta la arbitrariedad estequiométrica, es más general escribir:

$$\gamma_i - \beta_i = p \cdot \alpha_i$$

Donde p , la arbitrariedad estequiométrica, es un número sencillo que debe cumplir con las siguientes condiciones:

- No puede ser cero
- No puede ser negativo
- Puede ser entero o fraccionario
- No puede ser un número irracional (es decir un número decimal que no pueda expresarse como fracción)

Teniendo en cuenta la dependencia de las constantes cinéticas con la temperatura:

$$k_+ = A_+ \cdot \exp\left(-\frac{E_+}{R \cdot T}\right)$$

Y

$$k_- = A_- \cdot \exp\left(-\frac{E_-}{R \cdot T}\right)$$

Y la relación entre la constante de equilibrio con la energía libre Gibbs:

$$K = \exp\left(-\frac{p \cdot \Delta G}{R \cdot T}\right)$$

Con:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Podemos encontrar las siguientes relaciones [4]:

$$E_+ - E_- = p \cdot \Delta H$$

Y

$$\frac{A_+}{A_-} = \exp\left(\frac{p \cdot \Delta S}{R}\right)$$

Donde se ve claramente el sentido entrópico de los factores de frecuencia, que a su vez se relacionan con el número total de choques. Por otra parte, la relación del calor de reacción con las energías de activación directa e inversa, estando el signo de ΔH , dado por la diferencia entre E_+ y E_- .

Reacciones autocatalíticas

En una reacción tipo, la velocidad de reacción es alta al inicio de la misma, a medida que transcurre la reacción, la concentración de los reactivos disminuye y la concentración de los productos se incrementa, lo cual se traduce en una disminución de la velocidad neta de reacción. Finalmente, al alcanzar el equilibrio químico, r_+ y r_- se igualan y la velocidad total de la reacción se anula.

En una reacción autocatalítica, en los instantes iniciales se produce un incremento de la concentración del producto de reacción, que origina un rápido incremento de la velocidad, dado que la sustancia participa como reactivo y producto a la vez:



Sin embargo, a medida que transcurre la reacción va desapareciendo el reactivo A y la velocidad empieza a disminuir, hasta hacerse nula, cuando desaparezca este componente.

En una reacción autocatalítica la velocidad de reacción depende no solo de los reactivos sino también de uno de los productos. Ejemplo de reacciones autocatalíticas son las reacciones de fermentación, debido a la acción de los microorganismos sobre un sustrato orgánico.

En la Figura 2.5 pueden observarse ambos comportamientos:

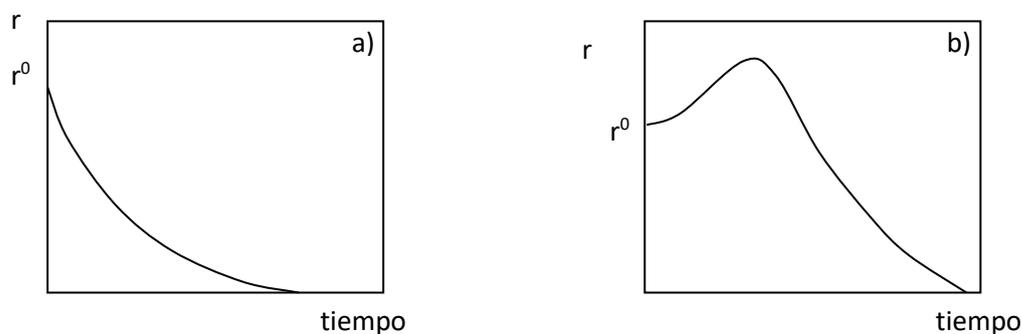


Figura 2.5: Variación de la velocidad de reacción para:
a) una reacción tipo y b) una reacción autocatalítica

En resumen, el incumplimiento de la condición:

$$\alpha_i \cdot \beta_i \leq 0 \quad \text{para la reacción directa}$$

Puede deberse a:

- La presencia de un producto de reacción en el término de la reacción directa, con lo cual el producto $\alpha_i \cdot \beta_i$ sería $(+).(+) > 0$ y la velocidad de reacción se vería favorecida inicialmente.
- La existencia de un orden de reacción de un reactivo negativo $\beta_i < 0$, con lo cual al disminuir la concentración del componente i produce un incremento de la velocidad de reacción. El producto $\alpha_i \cdot \beta_i$ sería $(-).(-) > 0$.

En los dos casos planteados, existe autocatálisis en la reacción en el sentido directo.

El incumplimiento de la 2ª condición:

$$\alpha_i \cdot \gamma_i \geq 0$$

Que se produce ante la presencia de un reactivo en el término de la reacción inversa, o bien la existencia de un orden de reacción negativo para un producto de reacción, $\gamma_i < 0$, implica la existencia de autocatálisis en la reacción global invertida.

Variación de la Velocidad de Reacción con la Conversión o Avance de la Reacción

Teniendo en cuenta la expresión del balance de materia, dividiéndola por el volumen total V (considerando que permanece constante durante la reacción), obtenemos:

$$C_i = C_i^0 + \alpha_i \cdot X_V$$

Donde X_V es el grado de avance a volumen constante.

Así, es posible expresar la velocidad de reacción como:

$$r = k_+ \cdot \prod_i (C_i^0 + \alpha_i \cdot X_V)^{\beta_i} - k_- \cdot \prod_i (C_i^0 + \alpha_i \cdot X_V)^{\gamma_i}$$

En el desarrollo que se expresa a continuación se representará al grado de avance a volumen constante como X, por simplicidad.

Si desarrollamos las productorias:

$$r = k_+ \cdot (C_1^0 + \alpha_1 \cdot X)^{\beta_1} \cdot (C_2^0 + \alpha_2 \cdot X)^{\beta_2} \cdot \dots \cdot (C_i^0 + \alpha_i \cdot X)^{\beta_i} - k_- \cdot (C_1^0 + \alpha_1 \cdot X)^{\gamma_1} \cdot (C_2^0 + \alpha_2 \cdot X)^{\gamma_2} \cdot \dots \cdot (C_i^0 + \alpha_i \cdot X)^{\gamma_i}$$

Para analizar la influencia de la conversión (o avance de la reacción) sobre la velocidad de reacción es necesario derivar la expresión de la velocidad de reacción con respecto al avance. Planteamos en primer lugar la derivada de r_+ con respecto a X:

$$\frac{\partial r_+}{\partial X} = k_+ \cdot \left[\alpha_1 \cdot \beta_1 \cdot C_1^{\beta_1-1} \cdot C_2^{\beta_2} \cdot C_3^{\beta_3} \dots + C_1^{\beta_1} \cdot \alpha_2 \cdot \beta_2 \cdot C_2^{\beta_2-1} \cdot C_3^{\beta_3} \dots + C_1^{\beta_1} \cdot C_2^{\beta_2} \cdot \alpha_3 \cdot \beta_3 \cdot C_3^{\beta_3-1} \cdot \dots \right]$$

$$\frac{\partial r_+}{\partial X} = k_+ \cdot \left[\frac{\alpha_1 \cdot \beta_1}{C_1} \cdot C_1^{\beta_1} \cdot C_2^{\beta_2} \cdot C_3^{\beta_3} \dots + \frac{\alpha_2 \cdot \beta_2}{C_2} \cdot C_1^{\beta_1} \cdot C_2^{\beta_2} \cdot C_3^{\beta_3} \dots + \frac{\alpha_3 \cdot \beta_3}{C_3} \cdot C_1^{\beta_1} \cdot C_2^{\beta_2} \cdot C_3^{\beta_3} \dots \right]$$

$$\frac{\partial r_+}{\partial X} = k_+ \cdot \prod_i C_i^{\beta_i} \cdot \left[\frac{\alpha_1 \cdot \beta_1}{C_1} + \frac{\alpha_2 \cdot \beta_2}{C_2} + \frac{\alpha_3 \cdot \beta_3}{C_3} + \dots \right]$$

$$\frac{\partial r_+}{\partial X} = k_+ \cdot \prod_i C_i^{\beta_i} \cdot \sum \frac{\alpha_j \cdot \beta_j}{C_j}$$

Entonces la derivada de la velocidad de reacción total es:

$$\frac{\partial r}{\partial X} = k_+ \cdot \prod_i C_i^{\beta_i} \cdot \sum \frac{\alpha_j \cdot \beta_j}{C_j} - k_- \cdot \prod_i C_i^{\gamma_i} \cdot \sum \frac{\alpha_j \cdot \gamma_j}{C_j}$$

Los términos k_+ , k_- , C_i , $\prod_i C_i^{\beta_i}$ y $\prod_i C_i^{\gamma_i}$ son todos siempre positivos, mientras que en ausencia de efectos autocatalíticos:

$$\sum \frac{\alpha_j \cdot \beta_j}{C_j} \leq 0 \quad y \quad \sum \frac{\alpha_j \cdot \gamma_j}{C_j} \geq 0$$

Siempre que la reacción ocurra vale solamente el signo menor (<), con lo cual resulta:

$$\frac{\partial r}{\partial X} < 0$$

De manera que la velocidad de reacción siempre disminuye al aumentar el avance de la reacción [4-5].

Se puede analizar también la influencia de la concentración inicial sobre la velocidad de reacción realizando la derivada correspondiente con respecto a una concentración genérica C_j^0 :

$$\frac{\partial r}{\partial C_j^0} = k_+ \cdot \prod_i C_i^{\beta_i} \cdot \frac{\beta_j}{C_j} - k_- \cdot \prod_i C_i^{\gamma_i} \cdot \frac{\gamma_j}{C_j}$$

Multiplicando ambos miembros de la ecuación por α_j resulta:

$$\alpha_j \cdot \frac{\partial r}{\partial C_j^0} = k_+ \cdot \prod_i C_i^{\beta_i} \cdot \frac{\alpha_j \cdot \beta_j}{C_j} - k_- \cdot \prod_i C_i^{\gamma_i} \cdot \frac{\alpha_j \cdot \gamma_j}{C_j}$$

De modo que:

$$\alpha_j \cdot \frac{\partial r}{\partial C_j^0} < 0$$

Por convención de signos para los coeficientes estequiométricos resulta:

$$\frac{\partial r}{\partial C_j^0} > 0 \quad \text{para los reactivos y} \quad \frac{\partial r}{\partial C_j^0} < 0 \quad \text{para los productos}$$

Es decir que el incremento de la concentración de los reactivos aumenta la velocidad de reacción, mientras que el agregado de productos de reacción en la alimentación disminuye la velocidad de reacción, siempre en ausencia de efectos autocatalíticos [4-5].

Variación de la Velocidad de Reacción con la Temperatura

La influencia de la temperatura difiere dependiendo de que la reacción sea endotérmica o exotérmica. En el primer caso un aumento de temperatura provoca siempre un aumento de la velocidad de reacción, mientras que, en el segundo caso, para cada temperatura hay un punto donde la velocidad de reacción es máxima.

Derivando la expresión de la ley cinética con respecto a la temperatura, en la cual las variaciones con T están dadas por las derivadas de las constantes de velocidad de reacción respecto de T, mientras que las productorias se mantienen constantes tenemos:

$$\frac{\partial k}{\partial T} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot \left[\left(-\frac{E}{R}\right) \cdot \left(-\frac{1}{T^2}\right) \right] = k \cdot \left(\frac{E}{R \cdot T^2}\right)$$

$$\frac{\partial r}{\partial T} = \left(\frac{E_+}{R \cdot T^2}\right) \cdot k_+ \cdot \prod_i C_i^{\beta_i} - \left(\frac{E_-}{R \cdot T^2}\right) \cdot k_- \cdot \prod_i C_i^{\gamma_i}$$

Puede verse que el primer término del 2º miembro es la velocidad de reacción directa multiplicada por $\left(\frac{E_+}{R.T^2}\right)$ y el segundo término es la velocidad de reacción inversa multiplicada por $\left(\frac{E_-}{R.T^2}\right)$:

$$\frac{\partial r}{\partial T} = \left(\frac{E_+}{R.T^2}\right) \cdot r_+ - \left(\frac{E_-}{R.T^2}\right) \cdot r_-$$

Análisis para **reacciones endotérmicas**:

En el transcurso de la reacción $r_+ > r_-$ y siendo $E_+ > E_-$, tal como ocurre en las reacciones endotérmicas [4-5]:

$$\frac{\partial r}{\partial T} > 0$$

En la Figura 2.6 se observa una representación gráfica de las curvas de velocidad de reacción constantes en el plano cuya ordenada es el avance de reacción (o la conversión) y la abscisa la temperatura, que recibe el nombre de plano de las fases.

La primera curva que aparece ($r=0$), es la velocidad de reacción nula, que corresponde al estado de equilibrio, las curvas hacia abajo son de velocidad de reacción constantes, pero de valores cada vez más altos. Dado que existen 3 variables (X , T y r), para un valor constante de X , podemos observar que al aumentar la temperatura se produce un incremento de la velocidad de reacción. El límite estará dado por algún criterio de óptimo, ya que a mayor temperatura corresponde mayor costo del proceso, o por la posibilidad de destruir alguna sustancia debido a la alta temperatura.

Si se parte de una temperatura T^0 pueden presentarse tres alternativas de trabajo:

- a) Sistema adiabático (aislado). Como la reacción es endotérmica a medida que avanza la reacción la temperatura disminuye.
- b) Sistema Isotérmico. Se intercambia calor, agregándole una cantidad de calor Q exactamente igual al ΔH de reacción. La temperatura permanece constante.
- c) Sistema en el cual se intercambia calor, pero se agrega una cantidad de calor mayor que el ΔH de reacción. La temperatura aumenta a medida que avanza la reacción.

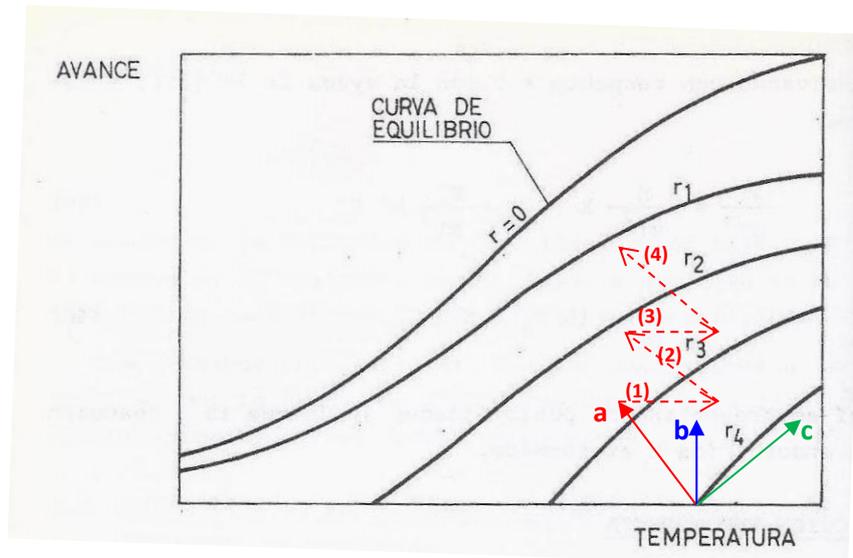


Figura 2.6: Avance de la reacción en función de la temperatura, para una reacción endotérmica. Tomado de referencia [4].

En la misma figura se indica también una alternativa (en línea de puntos rojos) de llevar a cabo la reacción. Partiendo de T_0 , adiabáticamente se alcanza una dada conversión. Posteriormente se calienta según el camino 1, luego adiabáticamente sigue la reacción (2), se calienta nuevamente según 3 y sigue la reacción 4, hasta alcanzar la conversión deseada. Es decir que se trabaja con una cascada de reactores con calentadores intermedios, zigzagueando alrededor de la temperatura seleccionada como óptima.

Análisis para **reacciones exotérmicas** [4-5]:

Si la reacción es exotérmica, se cumple que $E_+ < E_-$, de modo que al principio cuando r_+ es mucho mayor que r_- , aunque $E_+ < E_-$,

$$\frac{\partial r}{\partial T} > 0$$

A medida que la reacción avanza, r_+ es cada vez menor y r_- cada vez mayor, que al multiplicarse por E_+ y E_- respectivamente, ambos términos se igualan antes de alcanzar el equilibrio, es decir, existe un punto donde:

$$\frac{\partial r}{\partial T} = 0$$

Superado este punto, el 1º miembro de la ecuación es menor que el 2º miembro, de manera que la derivada posee signo negativo:

$$\frac{\partial r}{\partial T} < 0$$

Dado que el diagrama presenta la variación de tres parámetros (X , T y r), si realizamos el análisis a grado de avance constante podemos observar que para cada valor de X existe una temperatura donde la velocidad de reacción es máxima.

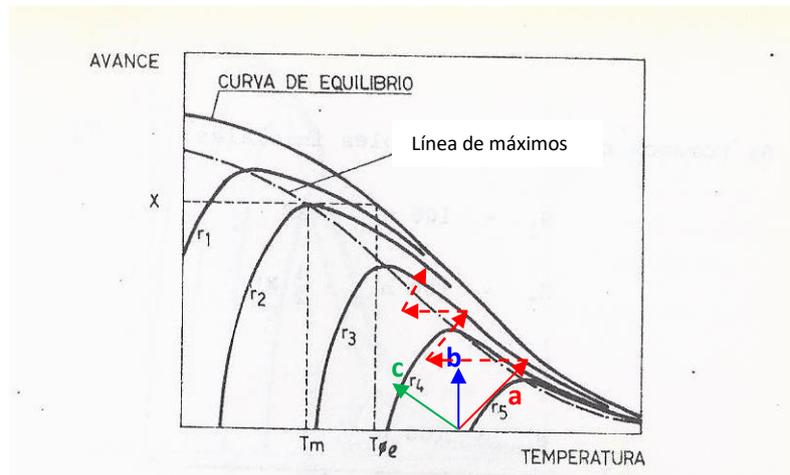


Figura 2.7: Avance de la reacción en función de la temperatura, para una reacción exotérmica. Tomado de referencia [4].

En la Figura 2.7 se observa la representación gráfica de las curvas de velocidad de reacción constantes en el plano de las fases. La curva superior corresponde al equilibrio químico (velocidad de reacción nula $r=0$). La misma crece hacia abajo, de manera que un aumento de temperatura si bien produce un aumento de la velocidad de reacción, ocasiona que la conversión sea pequeña dado la forma de la curva de equilibrio.

La línea indicada como - . - . - corresponde a la curva de velocidades máximas de reacción para cada temperatura.

En este tipo de sistemas pueden plantearse los tres tipos de operación:

- a) Sistema adiabático (se observa un aumento de la temperatura, dada la exotermicidad del sistema).
- b) Sistema isotérmico, se extrae una cantidad de calor exactamente igual a la generada por el sistema ($Q=\Delta Hr$).
- c) Sistema con enfriamiento, se extrae una cantidad de calor mayor que la generada por el sistema.

Una forma apropiada de operar el sistema es con una cascada de reactores con enfriadores intermedios, comenzando con la temperatura más elevada T_0 en el primer reactor, operando de tal manera que la temperatura disminuya hasta ser menor en el último reactor. Siempre zigzagueando alrededor de la línea de máximos. En el diagrama se indica el camino a seguir con la línea de trazos de color rojo. De esta manera nos movemos hacia una región en la cual la conversión de la reacción es mayor.

REACCIONES COMPLEJAS

En este capítulo estudiaremos el caso de una única reacción química linealmente independiente. Los sistemas de reacciones (elementales o complejas) serán estudiados en el capítulo 3.

Se define como **reacción compleja** aquella que se produce a través de un mecanismo de reacción.

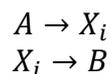
Se entiende por **mecanismo** de reacción a una secuencia de etapas elementales, que se producen con la formación y rápida destrucción de especies inestables y muy reactivas que reciben el nombre de intermediarios de reacción.

Los **intermediarios** de reacción poseen una concentración cuasi estacionaria, muy baja, que no es determinable experimentalmente (no es cuantificable), pero si detectable a través de alguna técnica sensible, tal como la espectroscopia de IR.

Es decir que para una reacción global:



Que se produce a través de un mecanismo de reacción:



Donde X_i es un intermediario de reacción, debe cumplirse que:

$$C_{X_i} = (C_A^0 + C_B^0) - (C_A + C_B) \approx 0$$

Siendo C_A^0 y C_B^0 las concentraciones iniciales. De manera que se cumpla, en cualquier instante de la reacción que:

$$C_{X_i} \ll C_A \text{ o } C_B$$

Se define como **sustancias primarias**, a aquellas que participan de la reacción global.

Estas son sustancias estables cuyas concentraciones pueden ser determinadas experimentalmente.

Números Estequiométricos (σ)

Dada una reacción compleja, que transcurre a través de un mecanismo de reacción, el mecanismo debe ser consistente con la estequiometría de la única reacción linealmente independiente del sistema.

Para que esto ocurra la suma directa de las etapas del mecanismo, o bien, una combinación lineal de las etapas del mecanismo (suma ponderada de las etapas) debe generar la reacción global [1].

Los coeficientes por los que hay que multiplicar a cada una de las etapas del mecanismo para que luego de sumarlas generen la reacción global reciben el nombre de números estequiométricos.

Así, designaremos:

α_i : Coeficientes estequiométricos de las sustancias primarias en la reacción global. Estos pueden ser enteros o fraccionarios, ya que representan los moles de reactivos o productos.

γ_i : Coeficientes estequiométricos de las sustancias primarias y de los intermediarios en el mecanismo de reacción. Estos deben ser enteros, ya que representan las moléculas de reactivos o productos, por lo tanto no puede tratarse de $\frac{1}{2}$ ó $\frac{3}{4}$ molécula. La secuencia de las etapas elementales o mecanismo de reacción es una descripción a escala molecular de cómo la reacción se lleva a cabo, por lo tanto no pueden involucrar coeficientes estequiométricos que no sean enteros.

σ_i : Números estequiométricos. Estos deben ser distintos de cero, de lo contrario anularíamos una etapa del mecanismo. Deben ser positivos, de lo contrario invertiríamos la dirección en la que ocurre una dada etapa del mecanismo. Si bien, pueden ser enteros o fraccionarios.

Si el mecanismo de reacción viene dado por:

$$[\gamma].\vec{S} = \vec{0}$$

Donde γ es la matriz de coeficientes estequiométricos del mecanismo y \vec{S} es el vector de sustancias primarias e intermediarios que participan de la reacción.

De acuerdo a la definición de números estequiométricos debe cumplirse que:

$$\vec{\sigma}^T \cdot [\gamma] = [\alpha : 0]$$

Para cada sustancia primaria:

$$\vec{\sigma}^T \cdot \gamma_i = \alpha_i$$

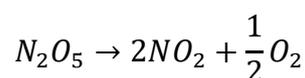
Donde γ_i es la columna de la matriz γ que le corresponde a la sustancia i . Y para los intermediarios:

$$\vec{\sigma}^T \cdot \gamma_{int.} = 0$$

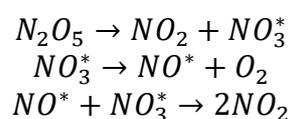
Esta última expresión refleja el hecho de que los intermediarios no participan de la estequiometría de la reacción global.

Ejemplo:

Dada la reacción:



Que transcurre a través del mecanismo:



Con:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{bmatrix}$$

$$\vec{(\sigma)}^T = [\sigma_1 \quad \sigma_2 \quad \sigma_3]$$

$$\vec{(\sigma)}^T \cdot [\gamma] = [\alpha : 0]$$

$$[\sigma_1 \quad \sigma_2 \quad \sigma_3] \cdot \begin{array}{ccccc} \text{N}_2\text{O}_5 & \text{NO}_2 & \text{O}_2 & \text{NO}_3^* & \text{NO}^* \\ \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 2 & 0 & -1 & -1 \end{bmatrix} \end{array} = \begin{bmatrix} -1 & 2 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Para el N_2O_5 :

$$\vec{(\sigma)}^T \cdot \gamma_i = \alpha_i$$

$$[\sigma_1 \quad \sigma_2 \quad \sigma_3] \cdot \begin{bmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = -1$$

$$\sigma_1 = 1$$

Para el NO_2 :

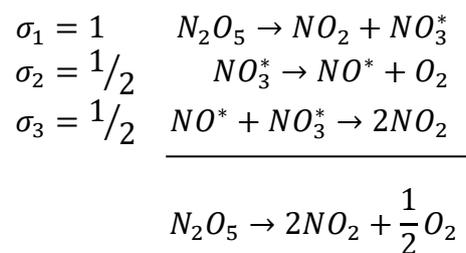
$$\sigma_1 + 2 \cdot \sigma_3 = 2$$

$$\sigma_3 = \frac{1}{2}$$

Para el O_2 :

$$\sigma_2 = \frac{1}{2}$$

De manera que, multiplicando los σ_i por cada una de las etapas y sumándolas, generamos la reacción global.



Clasificación de los Mecanismos de Reacción

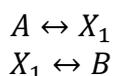
Los mecanismos de reacción pueden clasificarse en dos tipos, dependiendo de si la reacción ocurre mediante un catalizador o no.

En un mecanismo abierto (o no catalítico) el intermediario de reacción participa en la primera etapa del mecanismo en calidad de producto de reacción.

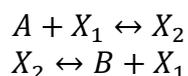
Así, consideramos la reacción, no elemental:



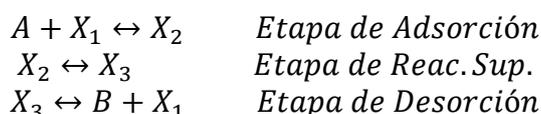
Que transcurre a través de un mecanismo abierto, un posible mecanismo de reacción será:



En un mecanismo cerrado o catalítico, el intermediario X_1 participa en la primera etapa del mecanismo como reactivo y representa al catalizador libre o disponible en el sistema reaccionante. El reactivo A interactúa con el catalizador X_1 para dar lugar a la formación del intermediario X_2 , que finalmente forma el producto de reacción B y regenera el catalizador. Es decir que el catalizador es reactivo en la primera etapa y producto en la segunda, regenerándose. Por este motivo se dice que el catalizador es una especie conservada.



Sin embargo, en el mecanismo cerrado podrían existir un mayor número de etapas, si se tiene en cuenta que, en primer lugar se produce la adsorción del reactivo A sobre la superficie del catalizador. En una 2ª etapa, se produce la reacción química superficial propiamente dicha. Y en una 3ª etapa la desorción del producto con la regeneración del catalizador. Aunque dos de ellas podrían resolverse en una sola, como es el caso del ejemplo anterior.

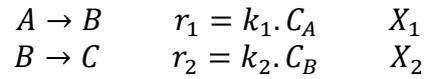


Distinción entre una sustancia primaria y un intermediario de reacción

Para distinguir entre una sustancia primaria y un intermediario de reacción, analizaremos el siguiente conjunto de reacciones consecutivas, donde la especie B podrá ser considerada como una sustancia primaria o bien, como un intermediario de reacción:



Consideraremos reacciones irreversibles, solamente para que el sistema resulte más sencillo de resolver matemáticamente:



La expresión de la velocidad de producción en función de la velocidad de reacción para el sistema es:

$$\vec{R} = \alpha^T \cdot \vec{r}$$

Para la sustancia i:

$$R_i = \sum_j \alpha_{i,j} \cdot r_j$$

Teniendo en cuenta el Balance de Materia para cada sustancia:

$$R_i = \frac{dC_i}{dt}$$

$$R_A = \frac{dC_A}{dt} = -r_1$$

$$R_B = \frac{dC_B}{dt} = r_1 - r_2$$

$$R_C = \frac{dC_C}{dt} = r_2$$

Reemplazando las expresiones de r_1 y r_2 :

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 \cdot C_B$$

Estas ecuaciones se pueden integrar con la siguiente condición inicial:

para $t=0$, $C_A=C_A^0$, $C_B = 0$ y $C_C = 0$.

La solución de la primera ecuación es:

$$C_A = C_A^0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$$

Reemplazando C_A en la segunda ecuación se tiene:

$$\frac{dC_B}{dt} + k_2 \cdot C_B = k_1 \cdot C_A^0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$$

Que es una ecuación diferencial de la forma:

$$\frac{dy}{dt} + P(t) \cdot y = Q(t)$$

Cuya solución es:

$$\frac{C_B}{C_A^0} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t)]$$

No es necesario resolver la tercera ecuación diferencial ya que:

$$C_i = C_i^0 + \alpha_i \cdot X$$

$$C_A = C_A^0 - X_1$$

$$C_B = X_1 - X_2$$

$$C_C = X_2$$

Sumando:

$$C_A + C_B + C_C = C_A^0$$

De donde puede despejarse C_C :

$$\frac{C_C}{C_A^0} = 1 - \frac{C_A}{C_A^0} - \frac{C_B}{C_A^0}$$

Reemplazando C_A y C_B en la expresión anterior:

$$\frac{C_C}{C_A^0} = 1 - \exp(-k_1 \cdot t) - \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t)]$$

Analizando las concentraciones de las tres especies (Fig. 2.8) se observa lo siguiente:

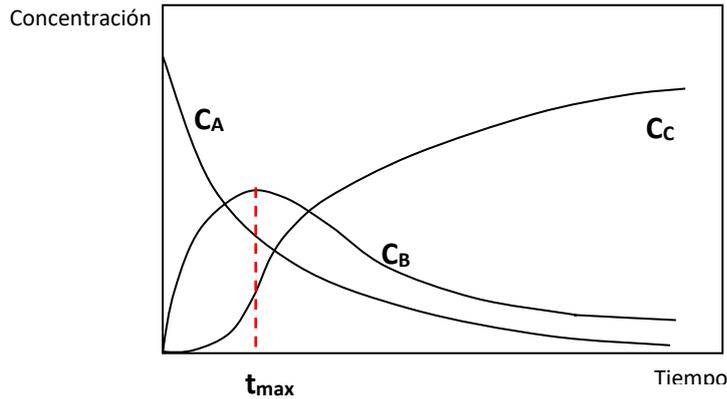


Figura 2.8: Concentraciones en función del tiempo, para dos reacciones consecutivas de 1° orden, con $k_1=2.k_2$ [6]

- La concentración de A decrece monótonamente.
- La concentración de B presenta un máximo.
- La concentración de C crece, tiene un punto de inflexión que coincide con el máximo de B, pero es siempre creciente.

El tiempo para el cual se presenta la máxima concentración de B, t_{max} , se puede encontrar derivando la expresión de C_B respecto del tiempo e igualando a cero:

$$\frac{d\left(\frac{C_B}{C_A^0}\right)}{dt} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [-k_1 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + k_2 \cdot \exp(-k_2 \cdot t)] = 0$$

De donde surge:

$$t_{max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)$$

Si B es una sustancia primaria, t_{max} es un tiempo relativamente grande. En el caso de la figura $k_1=2.k_2$

Si B es un intermediario de reacción, una sustancia muy reactiva de manera tal que $k_2 \gg k_1$, se observa que t_{max} tiende a cero, la $C_{B\ max}$ tiende a cero, además de que $dC_B/dt = 0$. Es decir que el tiempo requerido para alcanzar el máximo de concentración sumamente baja es despreciable. Esta es la expresión analítica de la aproximación del estado estacionario para los intermediarios, que señala que la velocidad de producción del intermediario es nula. La Figura 2.9 muestra la representación gráfica de las concentraciones para este último caso.

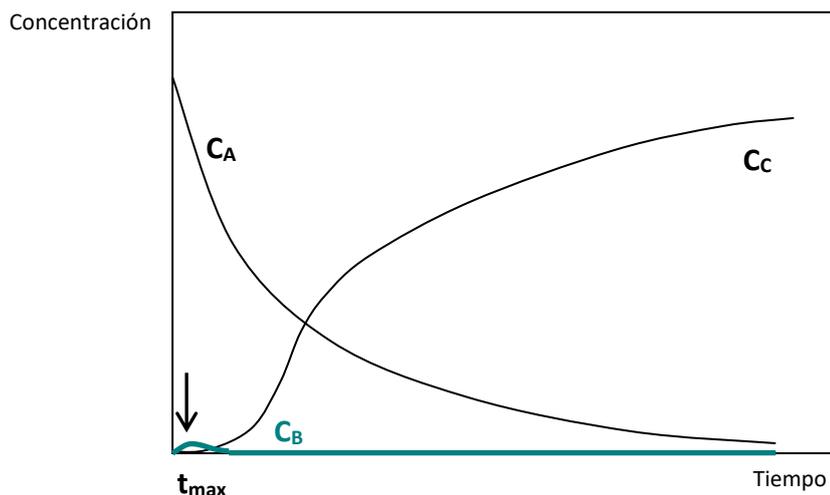


Figura 2.9: Concentraciones en función del tiempo, para una reacción global $A \rightarrow C$, que transcurre a través de un mecanismo, con un intermediario de reacción B

Hipótesis del Estado Estacionario para los Intermediarios

Teniendo en cuenta las características de los intermediarios, es decir que son sustancias muy reactivas, de corta vida y no cuantificables, su concentración debe ser prácticamente nula. Este requisito es indispensable para que no intervenga en la estequiometría de la reacción global, donde sólo se encuentran las sustancias estables o sustancias primarias.

En segundo lugar, para que esto se cumpla, la velocidad de producción de los intermediarios debe ser nula; es decir la velocidad con que son generados debe ser igual a la velocidad con que se consumen. En caso contrario desaparecerían (y la reacción se detendría) o se acumularían, en este último caso aumentaría su concentración y podrían cuantificarse.

La expresión analítica de la hipótesis del estado estacionario para los intermediarios tiene en cuenta los aspectos señalados en los dos párrafos anteriores y pueden plantearse como [1, 3, 6]:

$$R_{Int.} = 0 \quad y \quad C_{Int} \approx 0$$

La aproximación tendrá validez y podrá aplicarse luego de un cierto tiempo t , llamado tiempo de relajación, necesario para que la concentración del intermediario alcance la del estado estacionario. Este tiempo es despreciable con relación al tiempo total de reacción. Si inicialmente hay productos en el sistema estos cumplirían la hipótesis durante el tiempo de relajación.

La aplicación de la hipótesis para la búsqueda de la expresión cinética de la velocidad de reacción implica la utilización de la ecuación matemática $R_{Int}=0$, dado que la segunda es una aproximación ($C_{Int} \approx 0$).

Aplicación de la Hipótesis del estado estacionario para los intermediarios para la obtención de la expresión cinética

Suponemos que la reacción global es:

$$\alpha.S = 0$$

Que transcurre de acuerdo al mecanismo de reacción representado por:

$$\gamma.S = 0$$

Conocemos las expresiones cinéticas de cada una de las etapas del mecanismo, dada que las mismas son elementales y pueden ser representadas como:

$$\rho_n = \rho_n^+ - \rho_n^-$$

ρ_n^+ y ρ_n^- son función de las sustancias primarias y de los intermediarios que participan en cada etapa, donde las concentraciones de los intermediarios son las incógnitas que debemos encontrar para resolver el sistema.

Como consecuencia de esta funcionalidad, la velocidad de reacción resultará función de la presión, la temperatura, la concentración de las sustancias primarias y la de los intermediarios:

$$r = f(P, T, C_{\text{Primarias}}, C_{\text{Intermediarios}})$$

La Hipótesis del estado estacionario para los intermediarios permite establecer tantas ecuaciones como intermediarios de reacción hay, al postular que la velocidad de producción de cada uno de los intermediarios es nula:

$$R_{Int.} = 0$$

Estas relaciones son función de las concentraciones de las sustancias primarias y de los intermediarios, a partir de las cuales es posible obtener la concentración de los Intermediarios en función de la de las sustancias primarias.

Cabe aclarar que las situaciones que se presentan en el caso de tener un mecanismo de reacción abierto o cerrado son diferentes. Al plantear $R_{Int}=0$ para cada uno de los intermediarios presentes, para un mecanismo abierto obtenemos un sistema de ecuaciones linealmente independientes donde el número de ecuaciones es igual al número de incógnitas.

En el caso de tratarse de un mecanismo cerrado o catalítico, al consumirse los sitios libres del catalizador en la 1ª etapa y regenerarse en la última, una de las ecuaciones planteadas resulta dependiente de las anteriores, en consecuencia, estaremos frente a un sistema de $(n-1)$ ecuaciones y n incógnitas. En este caso se plantea una ecuación extra que recibe el nombre de Balance para el Catalizador, que tiene en cuenta que la cantidad total de catalizador será igual a la sumatoria de las concentraciones de todos los intermediarios presentes, incluidos los sitios libres del catalizador:

$$C_T = \sum_i C_{X_i}$$

Finalmente, la relación entre la velocidad de la reacción global (r) y las velocidades de reacción de las etapas (ρ_n), se puede establecer teniendo en cuenta que la velocidad de

producción de cualquier sustancia primaria debe ser la misma teniendo en cuenta tanto la reacción global como el mecanismo de reacción:

$$R_i = \alpha_i \cdot r = \gamma_i^T \cdot \vec{\rho}$$

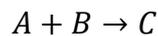
De donde:

$$r = \frac{1}{\alpha_i} \cdot \gamma_i^T \cdot \vec{\rho}$$

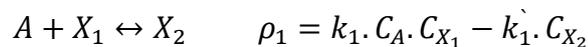
Donde α_i es el coeficiente estequiométrico de la sustancia primaria i y γ_i^T es la columna de la matriz de coeficientes estequiométricos del mecanismo correspondiente a la sustancia i , traspuesta. Con esta expresión se obtiene la expresión cinética de la velocidad de la reacción global, r .

Ejemplo

- 1) La reacción global es:



- 2) El mecanismo de reacción y expresiones cinéticas de las velocidades de las etapas del mecanismo son:



Debe verificarse que exista consistencia entre el mecanismo y la estequiometría de la reacción global. En este caso, la suma directa de las etapas del mecanismo genera la reacción global, de manera que existe tal consistencia. A efectos de simplificar la resolución del ejemplo, se supone que la 2ª etapa es irreversible.

- 3) Planteo de la Hipótesis del estado estacionario para los dos intermediarios existentes:

$$R_{X_1} = \gamma_{X_1}^T \cdot \vec{\rho} = -\rho_1 + \rho_2 = 0 \quad \rho_1 = \rho_2$$

$$R_{X_2} = \gamma_{X_2}^T \cdot \vec{\rho} = \rho_1 - \rho_2 = 0 \quad \rho_1 = \rho_2$$

Es decir, tengo una ecuación ($\rho_1 = \rho_2$), con dos incógnitas C_{X_1} y C_{X_2} . A partir de la cual:

$$k_1 \cdot C_A \cdot C_{X_1} - k_1' \cdot C_{X_2} = k_2 \cdot C_{X_2} \cdot C_B$$

$$C_{X_2} = \frac{k_1 \cdot C_A \cdot C_{X_1}}{k_2 \cdot C_B + k_1'}$$

4) Planteo el Balance para el catalizador:

$$C_T = C_{X_1} + C_{X_2} = C_{X_1} \cdot \left[1 + \frac{k_1 \cdot C_A}{k_2 \cdot C_B + k_1} \right]$$

De donde se obtiene la concentración de los intermediarios en función de las sustancias primarias:

$$C_{X_1} = \frac{C_T \cdot (k_2 \cdot C_B + k_1)}{k_1 \cdot C_A + k_2 \cdot C_B + k_1}$$

$$C_{X_2} = \frac{C_T \cdot k_1 \cdot C_A}{k_1 \cdot C_A + k_2 \cdot C_B + k_1}$$

La Figura 2.10 presenta una representación esquemática de la superficie del catalizador con los sitios activos libres (puntos negros) y los sitios activos ocupados con el reactivo A (adsorbido sobre el sitio activo). En él, la cantidad total de sitios viene dada por:

$$C_T = C_{X_1} + C_{X_2} = 4 + 3 = 7$$

De los 7 sitios (puntas de los triángulos), 4 se encuentran libres o disponibles y 3 se encuentran ocupados con el reactivo A.

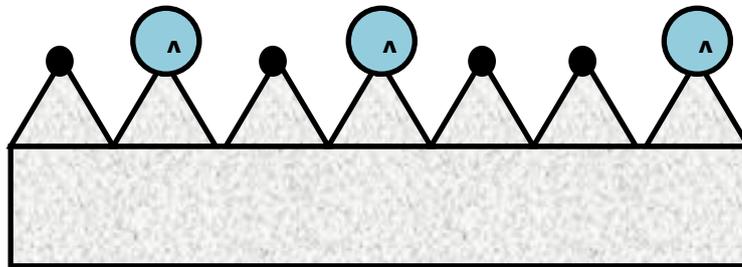


Figura 2.10: Representación esquemática de la superficie catalítica con sitios activos libres y ocupados

5) Determinación de la expresión cinética de la velocidad de reacción global: Aplicamos la expresión:

$$R_i = \alpha_i \cdot r = \gamma_i^T \cdot \vec{\rho}$$

A cualquiera de las tres sustancias primarias A, B o C. Si tomamos B:

$$R_B = \alpha_B \cdot r = \gamma_B \cdot \rho_2$$

De donde:

$$r = \rho_2 = k_2 \cdot C_{X_2} \cdot C_B = \frac{C_T \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot C_A \cdot C_B}{k_1 \cdot C_A + k_2 \cdot C_B + k_1}$$

Hipótesis de la Etapa Controlante

La hipótesis de la etapa controlante, es una hipótesis simplificante. La misma postula que en una secuencia de etapas elementales, existe una etapa que es mucho más lenta que el resto de las etapas y es la que determina (o controla) la velocidad de todo el proceso. Las restantes etapas del mecanismo se encuentran en un estado de cuasi equilibrio químico [1, 3].

Esta suposición es válida en un intervalo restringido de condiciones experimentales. El hecho de que exista una etapa controlante, no significa que la misma siga siendo la determinante de la velocidad al cambiar las condiciones operativas del proceso. De las variables operativas la que más afecta a la cinética es la temperatura.

La hipótesis de la etapa controlante incluye a la hipótesis del estado estacionario para los intermediarios, vale decir, esta hipótesis sigue siendo válida cuando se aplica la nueva hipótesis simplificante.

Esta simplificación nos permite estudiar secuencias no lineales, donde intervienen dos o más sitios activos diferentes en una misma dirección, o bien, donde participan intermediarios con coeficientes estequiométricos distintos de uno. Por ejemplo:



O bien:



Para comprender el enunciado de esta hipótesis, consideramos un mecanismo en el cual se plantea una secuencia lineal. Si el mecanismo presenta 4 etapas, la aplicación de la hipótesis del estado estacionario para los intermediarios conduce a que:

$$\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = \rho_4$$

Si las velocidades son iguales, ¿cómo se interpreta que exista una etapa que es mucho más lenta que las restantes? Para aclarar este concepto realizaremos una representación vectorial de las velocidades de reacción directas, inversas y netas para las reacciones que conforman el mecanismo de reacción (Figura 2.11).

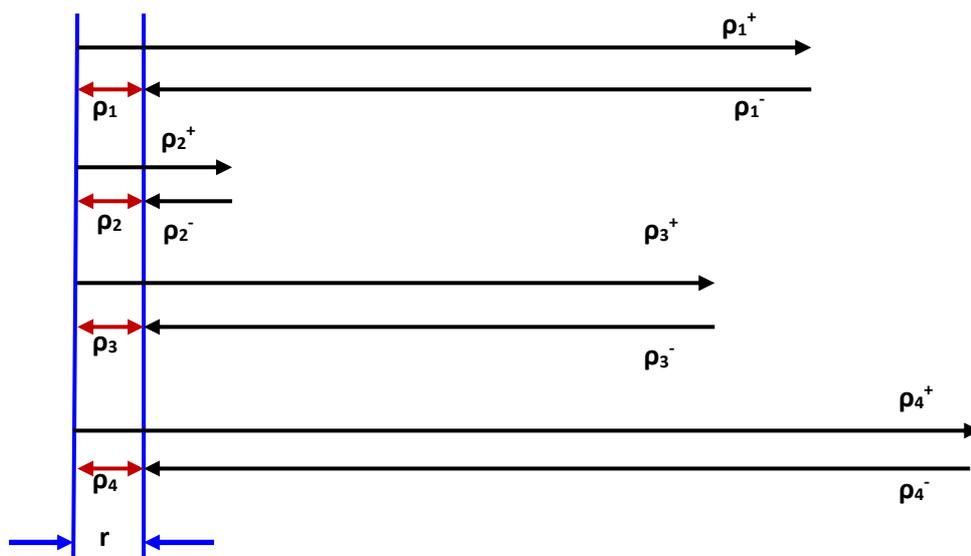


Figura 2.11: Representación esquemática de las velocidades de reacción de un mecanismo que posee una etapa controlante [6]

Puede verse que: $\rho_1^+, \rho_1^-, \rho_3^+, \rho_3^-, \rho_4^+ \text{ y } \rho_4^- \gg \rho_2^+, \rho_2^-$

Con lo cual:

$$\frac{r}{\rho_1^+} \ll \frac{r}{\rho_2^+} \quad \frac{r}{\rho_3^+} \ll \frac{r}{\rho_2^+} \quad \frac{r}{\rho_4^+} \ll \frac{r}{\rho_2^+}$$

O sea que la 1ª, 3ª y 4ª etapas están en una situación muy cercana al equilibrio químico:

$$\frac{r}{\rho_1^+} \approx \frac{r}{\rho_3^+} \approx \frac{r}{\rho_4^+} \approx 0$$

Lo que significa que r es muy pequeño con relación a: $\rho_1^+ \text{ y } \rho_1^-$, $\rho_3^+ \text{ y } \rho_3^-$, $\rho_4^+ \text{ y } \rho_4^-$. Mientras que la 2ª etapa está muy lejos de la situación de equilibrio.

En lo que respecta a la energía de activación, la etapa limitante de la velocidad es aquella que tiene una mayor energía de activación en el mecanismo. Los catalizadores, por lo general, actúan disminuyendo la energía de activación de la etapa lenta del mecanismo. El gráfico que se presenta a continuación, que representa la variación de la energía en función de las coordenadas de reacción, corresponde a un mecanismo de reacción que posee tres etapas elementales: una etapa de adsorción del reactivo, la reacción superficial y una etapa de desorción del producto de reacción: (Figura 2.12).

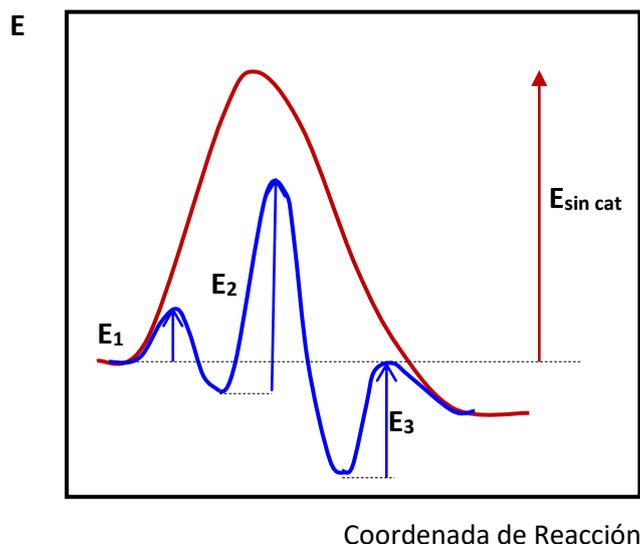


Figura 2.12: Diagrama de energía potencial en función del camino de reacción: reacción no catalizada (rojo); reacción catalítica (azul)

Puede verse que la reacción no catalizada (en rojo) posee una energía de activación mayor que la energía de activación de la reacción en presencia del catalizador.

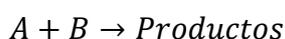
En cuanto a la reacción catalizada, la etapa de adsorción suele ser rápida. El proceso de adsorción va acompañado de una liberación de calor debido a la formación del complejo reactivo-sitio activo del catalizador. La 2ª etapa, es propiamente la etapa de reacción, porque en ella se produce la transformación de reactivos en productos, suele conllevar una energía de activación mayor y es la etapa determinante de la velocidad en el 75% de los casos.

Finalmente, las especies adsorbidas son estables en las condiciones experimentales de trabajo, por lo que su desorción suele implicar una cierta energía de activación. Esta etapa posee una entalpía de desorción positiva. Cabe aclarar que, en ocasiones, la etapa de adsorción o la de desorción podrían constituirse en la etapa controlante.

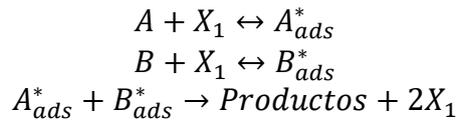
Consecuentemente con los cambios observados en la energía de activación, de la secuencia de etapas en las que se produce la reacción, existe una en la cual se produce prácticamente el cambio de energía libre total de la reacción global, que corresponde a la etapa controlante. Las restantes etapas, al estar en estado de cuasi equilibrio químico, poseen un $\Delta G \approx 0$.

Mecanismos de reacción cerrado o catalítico más comunes

Dijimos que, por lo general, la etapa de reacción superficial es la etapa determinante de la velocidad. Si esta etapa tiene lugar entre especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador, se dice que la reacción tiene lugar a través de un mecanismo del tipo Langmuir – Hinshelwood:



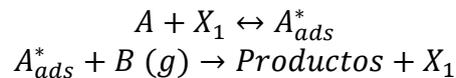
Mecanismo



En cambio, si la etapa de reacción superficial involucra una especie adsorbida que reacciona con otra especie no adsorbida, el mecanismo se denomina de Eley – Rideal:



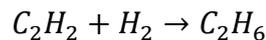
Mecanismo



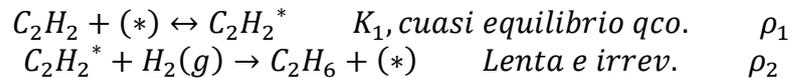
Los mecanismos de Langmuir – Hinshelwood son más comunes que los de Eley – Rideal.

Ejemplo: Obtención de etano. Mecanismo de Eley – Rideal

1) Dada la reacción global:



2) Que transcurre a través del mecanismo:



Donde (*) representa a los sitios activos libres del catalizador.

3) Al considerar válida la hipótesis de la etapa controlante, se considera que la velocidad global del proceso está dada por la velocidad de la etapa controlante:

$$r = \rho_2 = k_2 \cdot (C_2H_2^*) \cdot (H_2)$$

4) Planteo de la constante de equilibrio de adsorción del etileno:

La hipótesis considera también, que las restantes etapas del mecanismo, diferentes a la controlante se encuentran en estado de cuasi equilibrio químico. Por este motivo deben plantearse tantas constantes de equilibrio como reacciones de este tipo existan, en este ejemplo, solo una.

$$K_1 = \frac{(C_2H_2^*)}{(C_2H_2) \cdot (*)}$$

De donde:

$$(C_2H_2^*) = K_1 \cdot (C_2H_2) \cdot (*)$$

Si en lugar de plantear la constante de equilibrio de adsorción del reactivo utilizáramos una de las ecuaciones derivadas de la hipótesis del estado estacionario para los intermediarios ($\rho_1 = \rho_2$), la expresión cinética final resultaría diferente, si bien esta hipótesis es igualmente válida.

5) Planteo del Balance para el catalizador:

Al ser un mecanismo cerrado o catalítico donde los sitios activos intervienen como reactivos en la 1ª etapa, regenerándose en la 2ª, nos hace falta una ecuación más. Por lo tanto, planteamos el balance para el catalizador:

$$C_T = (*) + (C_2H_2^*) = (*)[1 + K_1 \cdot (C_2H_2)]$$

$$(*) = \frac{C_T}{[1 + K_1 \cdot (C_2H_2)]}$$

$$(C_2H_2^*) = K_1 \cdot (C_2H_2) \cdot \frac{C_T}{[1 + K_1 \cdot (C_2H_2)]}$$

6) La expresión cinética de la reacción global es:

$$r = \frac{C_T \cdot K_1 \cdot k_2 \cdot (C_2H_2) \cdot (H_2)}{[1 + K_1 \cdot (C_2H_2)]}$$

En términos generales la expresión cinética de una reacción catalítica, en la cual hay una etapa controlante, puede expresarse como:

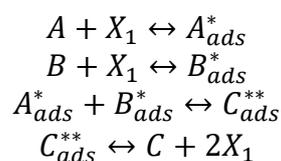
$$r = \frac{k_+ \cdot \prod_i C_i^{\beta_i} - k_- \cdot \prod_i C_i^{\gamma_i}}{[1 + \sum_i K_i \cdot C_i]^\delta} \quad 2.6$$

A partir de esta expresión es factible obtener la siguiente información:

- El hecho de que se encuentre presente el término de la reacción inversa (r-) significa que la etapa de reacción superficial es reversible.
- En el denominador, el número uno representa a los sitios libres.
- Los restantes términos corresponden al producto de constantes de equilibrio de adsorción multiplicadas por la concentración de la especie que se adsorbe o desorbe. Por ejemplo, para una reacción global:



Que se produce a través del mecanismo de reacción:



La expresión entre corchetes del denominador quedaría:

$$\left[1 + K_1 \cdot C_A + K_2 \cdot C_B + \frac{1}{K_3} \cdot C_C \right]$$

Dónde:

K_1 : Constante de equilibrio de adsorción de A.

K_2 : Constante de equilibrio de adsorción de B.

K_3 : Constante de equilibrio de desorción de C, de manera que $K_3 = 1/K_3'$ es la constante de equilibrio de adsorción de C.

Si ponemos todo en función de constantes de equilibrio de adsorción podemos expresar el denominador como:

$$[1 + K_1 \cdot C_A + K_2 \cdot C_B + K_3 \cdot C_C]$$

Si alguna sustancia no se adsorbe, sino que reacciona desde la fase gaseosa, el término correspondiente a la misma no figura en el denominador.

- Finalmente, el exponente δ indica el número de sitios que intervienen en la etapa controlante. En el ejemplo dado, si la etapa 3 de reacción superficial fuese la etapa controlante (lo cual ocurre en la mayoría de los casos, 75%), existen dos sitios involucrados, el sitio donde se encuentra A adsorbido y el sitio donde se encuentra adsorbido B. En este caso el exponente δ es igual a dos. Así el denominador sería:

$$[1 + K_1 \cdot C_A + K_2 \cdot C_B + K_3 \cdot C_C]^2$$

CONSISTENCIA TERMODINÁMICA DE LAS EXPRESIONES CINÉTICAS

La velocidad de una reacción química, de acuerdo al principio de reversibilidad microscópica, debe ser:

$$r = r_+ - r_- = r_+ \cdot \left[1 - \frac{r_-}{r_+} \right]$$

Siendo r_+ y r_- la velocidad de reacción directa e inversa respectivamente, las que deben cumplir con las siguientes condiciones:

$$r_+ \geq 0 \quad y \quad r_- \geq 0$$

Siendo igual a cero solo a la temperatura del cero absoluto.

Si consideramos la reacción:

$$\sum_i \alpha_i \cdot S_i = 0$$

La expresión más general que podemos proponer (ecuación 2.6) es:

$$r = \frac{k_+ \cdot \prod_i C_i^{\beta_i} - k_- \cdot \prod_i C_i^{\gamma_i}}{[1 + \sum_i K_i \cdot C_i]^\delta}$$

Donde β_i y γ_i son los coeficientes a los cuales están elevadas las concentraciones de la sustancia i en la reacción directa y en la reacción inversa respectivamente.

$$r = \frac{k_+ \cdot \prod_i C_i^{\beta_i}}{[1 + \sum_i K_i \cdot C_i]^\delta} \cdot \left[1 - \frac{k_- \cdot \prod_i C_i^{\gamma_i}}{k_+ \cdot \prod_i C_i^{\beta_i}} \right]$$

$$r = \frac{k_+ \cdot \prod_i C_i^{\beta_i}}{[1 + \sum_i K_i \cdot C_i]^\delta} \cdot \left[1 - \frac{1}{K_{eq.}} \cdot \prod_i C_i^{\gamma_i - \beta_i} \right]$$

Siendo:

$K_{eq.}$: La constante de equilibrio de la reacción global.

$$r_+ = \frac{k_+ \cdot \prod_i C_i^{\beta_i}}{[1 + \sum_i K_i \cdot C_i]^\delta}$$

$$r = r_+ \cdot \left[1 - \frac{1}{K_{eq.}} \cdot \prod_i C_i^{\gamma_i - \beta_i} \right]$$

$$K_{eq.} = \frac{k_+}{k_-}$$

Cuando se alcanza el equilibrio es:

$$r = 0 \quad C_i = C_{i,eq.}$$

Resultando:

$$\left[1 - \frac{1}{K_{eq.}} \cdot \prod_i C_{i,eq.}^{\gamma_i - \beta_i} \right] = 0$$

$$\frac{1}{K_{eq.}} \cdot \prod_i C_{i,eq.}^{\gamma_i - \beta_i} = 1$$

$$K_{eq.} = \prod_i C_{i,eq.}^{\gamma_i - \beta_i}$$

Por otra parte, considerando la estequiometría de la reacción y la arbitrariedad estequiométrica p , la constante de equilibrio es [4]:

$$K_{eq.} = \prod_i C_{i,eq.}^{\alpha_i \cdot p}$$

Comparando ambas expresiones vemos que debe cumplirse que:

$$\gamma_i - \beta_i = p \cdot \alpha_i$$

O bien:

$$p = \frac{\gamma_i - \beta_i}{\alpha_i} = \text{constante}$$

Esta es la relación que deben cumplir los coeficientes estequiométricos con la Ley cinética para que esta sea termodinámicamente consistente.

Resumiendo, para que una expresión cinética sea termodinámicamente consistente, debe cumplirse que [1]:

- Debe prever el equilibrio químico, o sea $r=0$. Para esto la expresión debe contener el término inverso, de manera tal que al alcanzar el equilibrio r_+ debe ser igual a r_- , con lo cual r neta será igual a cero.
- Para toda sustancia i , debe obtenerse un valor único de la arbitrariedad estequiométrica p :

$$\text{Para todo } i, \quad p = \frac{\gamma_i - \beta_i}{\alpha_i}$$

Cuando estudiamos un sistema en condiciones muy alejadas del equilibrio químico, la expresión cinética no contempla el término correspondiente a la reacción inversa, por lo tanto, no es termodinámicamente consistente. Sin embargo, la misma ajusta a las observaciones experimentales, en las condiciones de trabajo.

Si focalizamos nuestra atención en el comportamiento de las reacciones catalíticas, sigue siendo válido lo planteado hasta el momento, no obstante, se puede obtener mayor información vinculada con la consistencia termodinámica de la expresión, examinando la expresión proveniente del denominador de la velocidad de reacción r :

$$\left[1 + \sum_i K_i \cdot C_i \right]^\delta$$

K_i , son las constantes de equilibrio de adsorción de las diferentes sustancias (reactivos y productos) sobre la superficie del catalizador. Estas pueden expresarse en función de las propiedades termodinámicas como:

$$K_i = \exp\left(-\frac{\Delta G_{ad}^0}{R \cdot T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_{ad}^0}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{ad}^0}{R}\right)$$

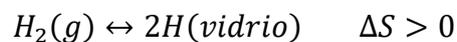
Tanto ΔH_{ad}^0 como ΔS_{ad}^0 deben cumplir una serie de condiciones desde el punto de vista de la termodinámica.

Con respecto al **cambio de entalpia** podemos decir que el calor de adsorción en general es negativo (proceso exotérmico), esto es siempre así si la adsorción es física. Los calores

liberados son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida. En la condensación, al pasar la molécula del estado gaseoso al líquido pierde un grado de libertad de movimiento, al igual que al pasar de la fase gaseosa a fijarse sobre la superficie del catalizador en la adsorción. De ahí la similitud del carácter (exotérmico) y de los valores de ΔH del proceso involucrado.

En el caso de quimisorción las entalpías de quimisorción son mucho mayores que las de fisorción y del orden de las que se liberan en la formación de enlaces químicos. Si en la quimisorción se produce formación y rotura de enlaces podrían esperarse valores de ΔH°_{ads} tanto positivos como negativos (al igual que en las reacciones químicas ordinarias). Sin embargo, la quimisorción es exotérmica normalmente. La razón es que un proceso espontáneo requiere $\Delta G^{\circ}_{ads} < 0$ y dado que la libertad de traslación del adsorbato se reduce, ΔS es menor que cero, necesariamente ΔH debe ser menor que cero. Puede haber excepciones si el adsorbato se disocia y/o tiene una movilidad elevada sobre la superficie.

Ejemplo: el H_2 se adsorbe endotérmicamente sobre vidrio ya que aumenta la entropía:



Salvo el caso indicado, prácticamente no se conocen otros donde el proceso de adsorción sea endotérmico.

El **cambio de entropía** del proceso de adsorción de una sustancia gaseosa es:

$$\Delta S^{\circ}_{ad.} = S^{\circ}_{ads.} - S^{\circ}_{(gas)}$$

Siendo:

$S^{\circ}_{ads.}$: Entropía de la especie en el estado adsorbido.

$S^{\circ}_{(gas)}$: Entropía estándar de la especie en fase fluida.

$\Delta S^{\circ}_{ad.}$ resulta negativo debido a la pérdida de entropía al pasar de una fase con tres grados de libertad (fase gaseosa) a una de dos.

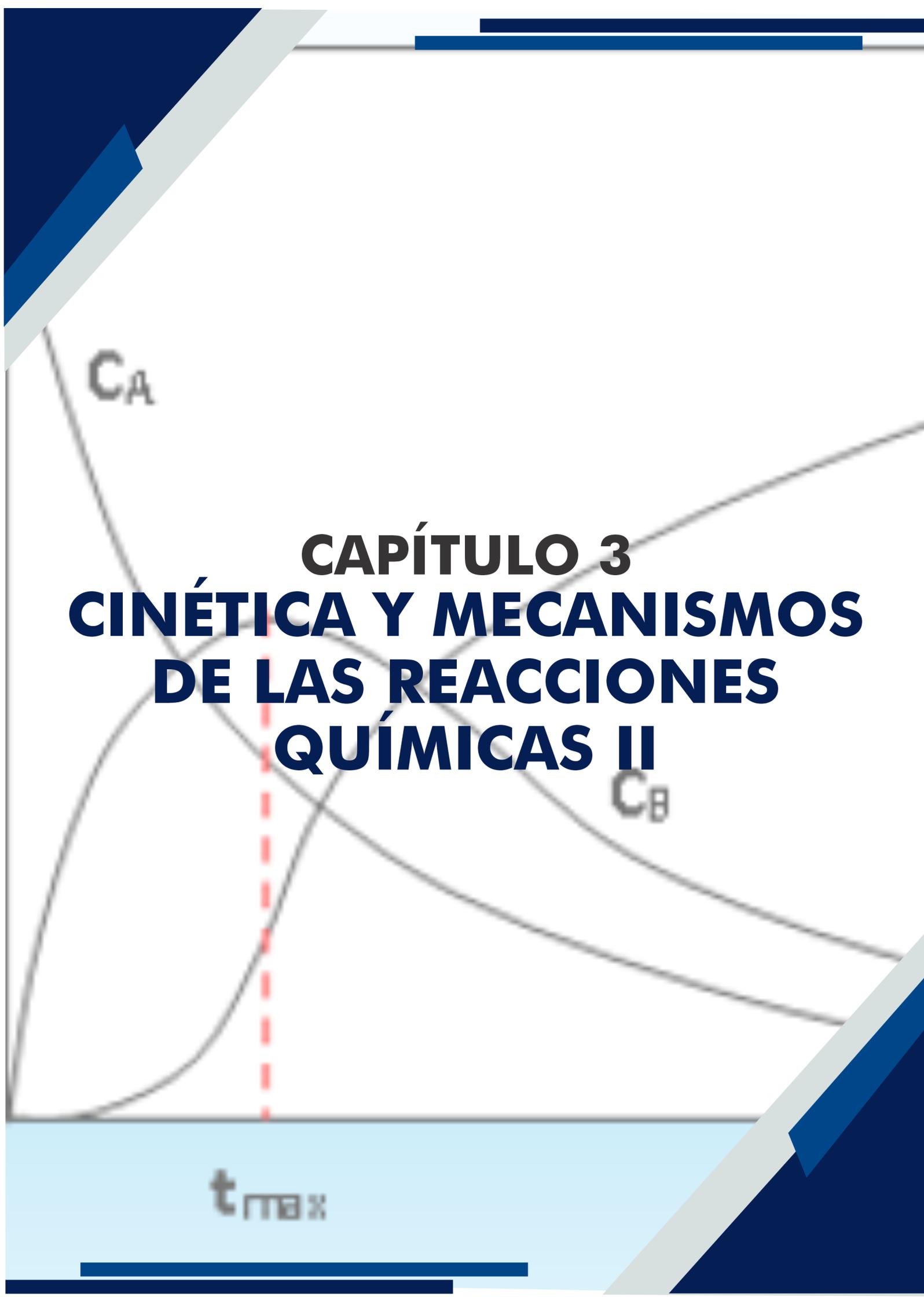
Finalmente, debe tenerse en cuenta que la molécula no puede perder más entropía que la que tiene.

Esto nos permite enunciar las siguientes reglas [1]:

- En general, salvo casos muy particulares, $\Delta H^{\circ}_{ad.}$ debe ser negativo.
- $\Delta S^{\circ}_{ad.}$ debe ser negativo y el valor absoluto de $\Delta S^{\circ}_{ad.}$ debe ser menor que $S^{\circ}_{(gas)}$.

BIBLIOGRAFIA

- 1) E. E. Gonzo; "Conceptos Básicos sobre los Fenómenos de Transporte y Transformación en Catálisis Heterogénea", EUNSA Editorial de la Universidad Nacional de Salta, Salta-Argentina (2010).
- 2) Logan, S.R., "*Fundamentos de Cinética Química*". Addison Wesley, Madrid, (2000).
- 3) Fogler H.S.; "*Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*", 3º Ed. Pearson Educación, (2001).
- 4) Aris, R; "Análisis de Reactores", Editorial Alhambra, Madrid (1973).
- 5) Farina, I.; Ferretti, O.; Barreto, "*Introducción al Diseño de los Reactores Químicos*". EUDEBA, Buenos Aires (1986).
- 6) Boudart, M. y G. Djega-Mariadasson; "*Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*", Princeton University Press, Princeton (1984).

A graph showing the concentration of two chemical species, CA and CB, over time. The y-axis represents concentration, and the x-axis represents time. CA starts at a high concentration and decreases exponentially towards zero. CB starts at zero and increases, following a curve that levels off as it approaches the concentration of CA. A vertical dashed red line marks the time t_max on the x-axis, which corresponds to the point where the rate of change of CB is at its maximum. The background features decorative blue and grey geometric shapes.

CAPÍTULO 3 CINÉTICA Y MECANISMOS DE LAS REACCIONES QUÍMICAS II

t_{max}

CINÉTICA Y MECANISMOS DE LAS REACCIONES QUÍMICAS (II)

REACCIONES EN CADENA

En este capítulo estudiaremos una clase especial de reacciones complejas denominadas reacciones en cadena. Estas transcurren a través de mecanismos de reacción en fase gas y de reacciones de polimerización en fase líquida.

Una reacción en cadena consiste en una secuencia de etapas elementales en las que consumen y regeneran uno o más compuestos intermedios que son, típicamente, radicales libres, es decir, moléculas con electrones desapareados y muy reactivas. La regeneración de estos agentes permite que la secuencia reactiva se repita una y otra vez hasta que producen las condiciones adecuadas para su desaparición. Estos agentes reciben el nombre de portadores de cadena. Además de los radicales libres, los iones pueden ser también portadores de cadena. En la fisión nuclear, los portadores de cadena son los neutrones.

Una reacción cadena consta de la siguiente secuencia de etapas:

1. Iniciación de la cadena: En ella se produce la formación de un intermediario activo o portador de la cadena.
2. Propagación de la cadena: En la cual se produce la interacción del portador de cadena con el reactivo para dar lugar a la formación del producto de reacción y la regeneración del portador de cadena.
3. Ruptura o Terminación de la cadena: En la que se produce la destrucción del o de los portadores de cadena.

En algunos casos puede haber también una etapa de inhibición o retardo de la cadena, previo a la etapa de ruptura de la cadena. La diferencia de esta etapa de inhibición con las de propagación estriba en que en estas últimas se crean los productos finales de reacción mientras que en las de inhibición se consumen el/los productos finales y se retrasa por lo tanto el avance global.

Para la deducción de las expresiones cinéticas de las reacciones en cadena resulta conveniente tener en cuenta los siguientes aspectos:

- Identificar adecuadamente las diferentes etapas de reacción. Debe tenerse en cuenta que las mismas pueden involucrar más de un paso de propagación.
- La velocidad total de la reacción se expresará en función de desaparición de reactivos o aparición de productos mayoritarios (aquellos que se forman en las reacciones de propagación). No deberá expresarse en términos de la producción de un producto minoritario (productos que se forman en las reacciones de iniciación o terminación).
- Los portadores de cadena son intermediarios altamente reactivos, por lo tanto es aplicable la "Hipótesis del estado estacionario para los intermediarios".
- La o las etapas de propagación en las cuales participan y a su vez se regeneran los portadores de cadena, constituyen la base de las reacciones en cadena, ya que en ellas se producen los productos mayoritarios de reacción.
- A fines de normalizar el tratamiento, se indicará cada etapa como irreversible y si la velocidad inversa es importante se la escribirá independientemente como otra etapa irreversible del mecanismo.

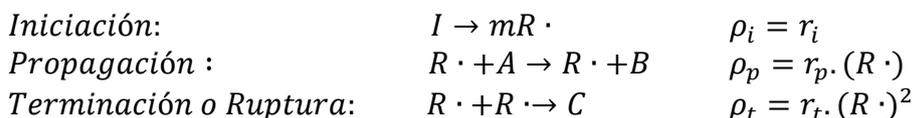
Estudiaremos los siguientes tipos de mecanismos de reacciones en cadena:

- Mecanismo de reacción en cadena lineal, con un portador.
- Mecanismo de reacción en cadena lineal, con más de un portador.

- Mecanismo de reacción en cadena con transferencia de portador: reacciones de Polimerización.
- Mecanismo de reacción en cadena ramificada.

Mecanismo de reacción en cadena lineal, con un portador [1]

En una reacción en cadena lineal existen las tres etapas mencionadas anteriormente y el mecanismo de reacción puede esquematizarse como se presenta a continuación:



Donde $(R \cdot)$ representa la concentración del portador de la cadena y r_i , r_p y r_t son términos que incluyen el producto de las constantes cinéticas por las concentraciones de las sustancias primarias.

Aplicando la hipótesis del estado estacionario para el único portador de cadena existente:

$$R_{R \cdot} = m \cdot r_i - r_p \cdot (R \cdot) + r_p \cdot (R \cdot) - 2 \cdot r_t \cdot (R \cdot)^2 = 0$$

Despejando la concentración del portador de la cadena de la ecuación anterior:

$$(R \cdot) = \left(\frac{m \cdot r_i}{2 \cdot r_t} \right)^{1/2}$$

La velocidad de la reacción se calcula a partir de la velocidad de la etapa de propagación dado que en ella se produce la o las sustancias primarias principales; de donde resulta:

$$r = \rho_p = r_p \cdot (R \cdot) = r_p \cdot \left(\frac{m \cdot r_i}{2 \cdot r_t} \right)^{1/2} \quad 3.1$$

La dependencia funcional con la concentración del iniciador de la cadena (I) y del reactivo (A) es:

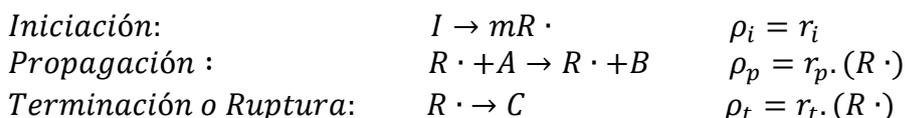
$$r = k_p \cdot (A) \cdot \left(\frac{m \cdot k_i \cdot (I)}{2 \cdot k_t} \right)^{1/2}$$

En el mecanismo planteado I es la sustancia que se emplea como iniciador de la cadena y C es un producto minoritario de reacción. La reacción global que se produce es:



Como consecuencia de la participación de sustancias que actúan como iniciadores de la cadena y de la obtención de una o más sustancias minoritarias, en los mecanismos de reacciones en cadena no se analiza la consistencia del mecanismo con la estequiometría de la reacción global, la cual en ocasiones se refleja en la o las etapas de propagación.

Si se trata de un mecanismo en cadena lineal, con un portador, pero en el cual la reacción de terminación fuese de 1º orden con respecto al portador tendríamos:



La hipótesis del estado estacionario para el portador ($R \cdot$) sería:

$$R_R = m \cdot r_i - r_p \cdot (R \cdot) + r_p \cdot (R \cdot) - r_t \cdot (R \cdot) = 0$$

$$(R \cdot) = \left(\frac{m \cdot r_i}{r_t} \right)$$

Y la velocidad de reacción resultaría:

$$r = \rho_p = r_p \cdot (R \cdot) = r_p \cdot \frac{m \cdot r_i}{r_t} \quad 3.2$$

$$r = k_p \cdot (A) \cdot \left(\frac{m \cdot k_i \cdot (I)}{k_t} \right)$$

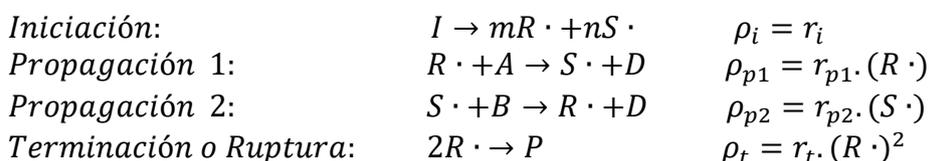
Si comparamos las expresiones cinéticas 3.1 y 3.2, obtenidas a partir de mecanismos en cadena lineales con etapas de ruptura de 2º orden y 1º orden respectivamente, podemos concluir que es posible plantear una generalización de la expresión de la forma:

$$r = r_p \cdot \left(\frac{m \cdot r_i}{N \cdot r_t} \right)^{1/N} \quad 3.3$$

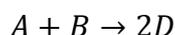
Donde N es el orden del intermediario en la etapa de ruptura de la cadena.

Mecanismo de reacción en cadena lineal, con más de un portador

Se esquematiza a continuación un mecanismo de reacción en cadena lineal con dos portadores de cadena:



Donde I es el iniciador, P es un producto minoritario y la reacción global que se produce es:



La aplicación de la hipótesis del estado estacionario para $(R \cdot)$ y $(S \cdot)$ nos da:

$$R_R = m \cdot r_i - r_{p1} \cdot (R \cdot) + r_{p2} \cdot (S \cdot) - 2 \cdot r_t \cdot (R \cdot)^2 = 0$$

$$R_S = n \cdot r_i + r_{p1} \cdot (R \cdot) - r_{p2} \cdot (S \cdot) = 0$$

De esta última:

$$-r_{p1} \cdot (R \cdot) + r_{p2} \cdot (S \cdot) = n \cdot r_i$$

Reemplazando en la primera:

$$(m + n) \cdot r_i - 2 \cdot r_t \cdot (R \cdot)^2 = 0$$

$$(R \cdot) = \left(\frac{(m + n) \cdot r_i}{2 \cdot r_t} \right)^{1/2}$$

$$(S \cdot) = \frac{n \cdot r_i + r_{p1} \cdot (R \cdot)}{r_{p2}}$$

$$(S \cdot) = \frac{1}{r_{p2}} \left[n \cdot r_i + r_{p1} \cdot \left(\frac{(m + n) \cdot r_i}{2 \cdot r_t} \right)^{1/2} \right]$$

Las velocidades de las etapas de propagación serán:

$$\rho_{p1} = r_{p1} \cdot (R \cdot) = r_{p1} \cdot \left(\frac{(m + n) \cdot r_i}{2 \cdot r_t} \right)^{1/2} \quad 3.4$$

$$\rho_{p2} = r_{p2} \cdot (S \cdot) = n \cdot r_i + r_{p1} \cdot \left(\frac{(m + n) \cdot r_i}{2 \cdot r_t} \right)^{1/2} \quad 3.5$$

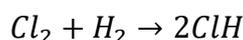
Puedo conocer también la velocidad de producción de D:

$$R_D = \rho_{p1} + \rho_{p2} \quad 3.6$$

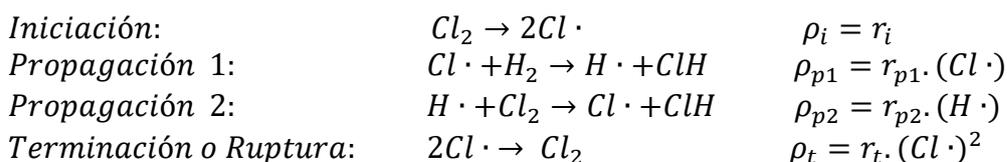
Las expresiones cinéticas de ρ_{p1} y ρ_{p2} son idénticas si el 2º portador no se produce en la etapa inicial ($n=0$) o si la cadena es larga, en cuyo caso r_i y r_t son despreciables frente a r_{p1} , en cuyo caso el 1º término del 2º miembro ($n \cdot r_i$) es despreciable frente al 2º término ($r_{p1} \cdot \left(\frac{(m+n) \cdot r_i}{2 \cdot r_t} \right)^{1/2}$).

Ejemplo

La reacción de hidrogenación de Cl_2 :



Que se produce a partir del mecanismo:



En la reacción de iniciación, se irradia con una frecuencia lumínica $h\nu$ para generar los radicales libres $Cl\cdot$. Luego prosigue la reacción a través de las etapas de propagación de la cadena, con formación de dos portadores. En la ruptura de la cadena, se emite una cantidad de energía $h\nu$ igual a la necesaria en la etapa de iniciación.

Si aplicamos la hipótesis del estado estacionario para los dos intermediarios:

$$R_{Cl\cdot} = 2 \cdot r_i - r_{p1} \cdot (Cl \cdot) + r_{p2} \cdot (H \cdot) - 2 \cdot r_t \cdot (Cl \cdot)^2 = 0$$

$$R_H = r_{p1} \cdot (Cl \cdot) - r_{p2} \cdot (H \cdot) = 0$$

$$2 \cdot r_i - 2 \cdot r_t \cdot (Cl \cdot)^2 = 0$$

$$(Cl \cdot) = \left(\frac{r_i}{r_t}\right)^{1/2} = \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} \cdot (Cl_2)^{1/2}$$

$$(H \cdot) = \frac{r_{p1}}{r_{p2}} \cdot (Cl \cdot) = \frac{r_{p1}}{r_{p2}} \cdot \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} \cdot (Cl_2)^{1/2}$$

$$R_{HCl} = \rho_{p1} + \rho_{p2} = r_{p1} \cdot (Cl \cdot) + r_{p2} \cdot (H \cdot) = r_{p1} \cdot (Cl \cdot) + r_{p2} \cdot \frac{r_{p1}}{r_{p2}} \cdot (Cl \cdot)$$

$$R_{HCl} = 2r_{p1} \cdot (Cl \cdot) = 2r_{p1} \cdot \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} \cdot (Cl_2)^{1/2}$$

$$R_{HCl} = 2k_{p1} \cdot \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} \cdot (Cl_2)^{1/2} \cdot (H_2)$$

Energía de Activación Aparente de las Reacciones en Cadena

Analizando las expresiones cinéticas desarrolladas, vemos que las mismas pueden ser bien representadas por la ecuación 3.3:

$$r = r_p \cdot \left(\frac{m \cdot r_i}{N \cdot r_t}\right)^{1/N}$$

Con:

$$r_i = k_i \cdot (I)$$

$$r_p = k_p \cdot (A)$$

$$r_t = k_t$$

$$r = k_p \cdot (A) \cdot \left(\frac{m \cdot k_i \cdot (I)}{N \cdot k_t} \right)^{1/N}$$

$$r = \left(\frac{m}{n} \right)^{\frac{1}{N}} \cdot \frac{k_i^{\frac{1}{N}} \cdot k_p}{k_t^{\frac{1}{N}}} \cdot (A) \cdot (I)^{1/N} = k \cdot (A) \cdot (I)^{1/N}$$

$$k = \left(\frac{m}{n} \right)^{\frac{1}{N}} \cdot \frac{k_i^{\frac{1}{N}} \cdot k_p}{k_t^{\frac{1}{N}}}$$

Dónde:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right)$$

$$k_i = A_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{R \cdot T}\right)$$

$$k_p = A_p \cdot \exp\left(-\frac{E_p}{R \cdot T}\right)$$

$$k_t = A_t \cdot \exp\left(-\frac{E_t}{R \cdot T}\right)$$

Si comparamos sólo los términos exponenciales, que son aquellos que dependen de la temperatura tenemos [2]:

$$-\frac{E}{R \cdot T} = -\frac{E_i}{R \cdot T \cdot N} - \frac{E_p}{R \cdot T} + \frac{E_t}{R \cdot T \cdot N}$$

Obteniendo finalmente:

$$E = \frac{E_i}{N} + E_p - \frac{E_t}{N}$$

Ahora bien, los portadores de las reacciones en cadena, son sustancias muy reactivas, generalmente radicales libres, átomos o moléculas de alto contenido energético, lo que significa una alta probabilidad de reacción en cada encuentro o choque. Es de esperar por lo tanto que las energías de activación de las reacciones de propagación y terminación E_p y E_t sean muy bajas. Teniendo en cuenta esto resulta:

$$E \approx \frac{E_i}{N}$$

Esta expresión se emplea para determinar el orden de una reacción cadena, a partir de la determinación experimental de E_i y la energía de activación global (E).

Puede concluirse a partir de la observación de la expresión que cuanto mayor sea el orden de la reacción de ruptura, menor será la energía de activación global del proceso y por lo tanto mayor será la velocidad de la reacción en cadena.

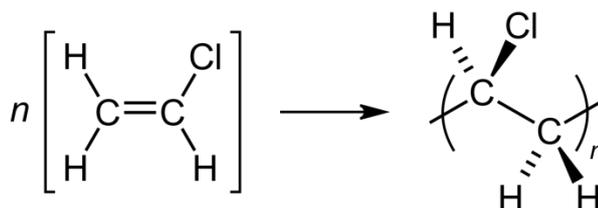
Mecanismo de reacción en cadena con transferencia de portadores: Reacciones de Polimerización [1]

Este nombre se aplica a procesos en los cuáles un portador de cadena reacciona con una molécula para dar una nueva especie portadora, la cual no es un intermediario normal. Los casos más importantes de reacciones en cadena con transferencia de portadores ocurren en los procesos de polimerización.

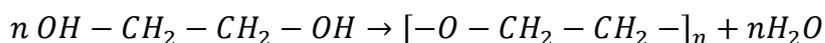
El mecanismo consiste en una **etapa de iniciación**, donde se produce el portador de la cadena, que puede ser una especie radicalaria o iónica.

Esta especie se adhiere o adiciona a una sustancia primaria, el monómero, que por lo general tiene una doble ligadura y produce un nuevo radical, el cual a su vez puede adicionarse a otra molécula de olefina, conformando estas las **etapas de propagación** de la cadena. Estas etapas de formación del polímero pueden clasificarse, desde el punto de vista de la síntesis polimérica, en dos tipos:

- Adición: En esta, la unidad estructural es exactamente igual al monómero, como por ejemplo en el caso del poli cloruro de vinilo:

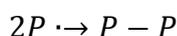


- Condensación: En la cual faltan algunos átomos del monómero en la unidad estructural. Por ejemplo, en la obtención de Polietilenglicol, a partir de etanodiol, se pierde una molécula de agua por cada 2 grupos hidroxilo.

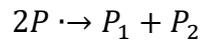


En esta etapa la cadena es la molécula de polímero en constante crecimiento. En cada etapa el portador es diferente del anterior, pero de la misma característica y actividad. Finalmente, debido a la alta reactividad de los radicales, la **reacción de terminación o ruptura** puede ocurrir por varios mecanismos diferentes. Lo más frecuente es que ocurra una combinación de dos extremos de cadena activos, a través de uno o ambos de los siguientes procesos:

- Combinación: Dos extremos de cadena se combinan para formar una cadena más larga. La combinación dará como resultado la duplicación del peso molecular del polímero.

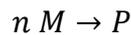


- Desproporción radical: un átomo de hidrógeno del extremo de una cadena es abstraído por otro radical, produciendo un polímero con un grupo terminal insaturado (P_1) y un polímero con un grupo terminal saturado (P_2).

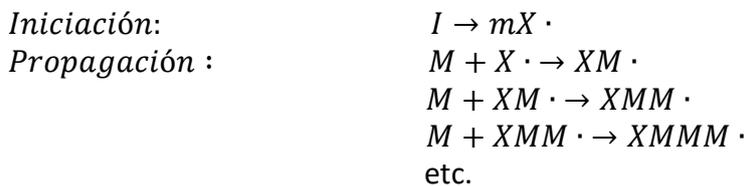


Otros procesos menos frecuentes son la combinación de un extremo de la cadena activa con un iniciador de radicales, o bien, la interacción con impurezas o inhibidores. El oxígeno es el inhibidor más común.

En general, para una reacción global donde n moles de monómero dan el polímero:



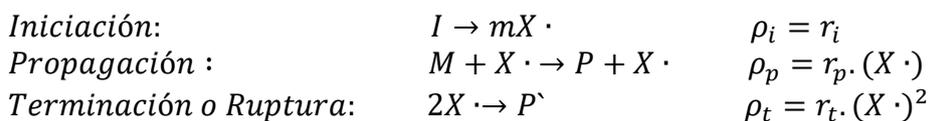
El mecanismo en cadena de la reacción de polimerización sería:



Si a la especie radicalaria en crecimiento la denominamos como $P \cdot$



Finalmente, con el objeto de determinar fácilmente la expresión cinética de este tipo de reacciones, es posible **simbolizar** el mecanismo de polimerización de la siguiente forma:



En este mecanismo se representa a la especie polimérica radicalaria $P \cdot$, como el Polímero P más el radical $X \cdot$.

Aplicando la Hipótesis del estado estacionario para el intermediario $X \cdot$ se tiene:

$$R_X = m \cdot r_i - r_p \cdot (X \cdot) + r_p \cdot (X \cdot) - 2 \cdot r_t \cdot (X \cdot)^2 = 0$$

$$(X \cdot) = \left(\frac{m \cdot r_i}{2 \cdot r_t} \right)^{1/2}$$

$$r = \rho_p = r_p \cdot (X \cdot) = r_p \cdot \left(\frac{m \cdot r_i}{2 \cdot r_t} \right)^{1/2} \quad 3.7$$

$$r = k_p \cdot (M) \cdot \left(\frac{m \cdot k_i \cdot (I)}{2 \cdot k_t} \right)^{1/2}$$

Si $m=2$:

$$r = \frac{k_i^{1/2} k_p}{k_t^{1/2}} \cdot (M) \cdot (I)^{1/2}$$

Debido a que pueden existir distintas reacciones de ruptura de la cadena, es posible que exista una mezcla de especies poliméricas con distintas longitudes de cadena, obteniendo un polímero con un peso molecular medio, proporcional a la longitud de cadena v .

Longitud de cadena

El concepto de longitud de cadena es muy importante en las reacciones en cadena de polimerización. Se define como el número de veces que se repite la etapa de propagación debido a un portador. Es la cantidad de veces que se repite la etapa de propagación, donde se produce el producto deseado de la reacción, antes de interrumpirse la cadena. En polimerización la longitud de la cadena resulta proporcional al peso molecular medio del polímero:

$$\overline{PM}_{polímero} = v \cdot PM_{Monómero}$$

A su vez, la longitud de la cadena puede calcularse como la velocidad de propagación dividida por la velocidad de ruptura o terminación de la cadena. Para una reacción en cadena de un solo portador y terminación de segundo orden la longitud de la cadena será (si $m=2$):

$$v = \frac{\rho_p}{\rho_t} = \frac{r_p \cdot \left(\frac{r_i}{r_t}\right)^{1/2}}{r_t \cdot \frac{r_i}{r_t}} = \frac{r_p}{(r_i \cdot r_t)^{1/2}}$$

En general, para una reacción de ruptura de orden N, la longitud de cadena resulta igual a:

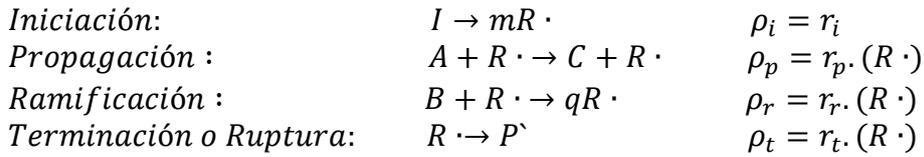
$$v = \left(\frac{N}{m}\right)^{1/N} \cdot \frac{r_p}{r_i} \cdot \left(\frac{r_i}{r_t}\right)^{1/N}$$

Esta expresión muestra que la longitud de la cadena depende del orden de la reacción de terminación. Para obtener cadenas largas conviene que r_p sea grande y r_t sea pequeño. Además, si la reacción de terminación es de 2º orden, una velocidad de iniciación pequeña es favorable para obtener cadenas largas, puesto que de esta manera la concentración baja de portadores hace que sea poco probable la reacción entre ellos y por lo tanto baja la velocidad de ruptura.

Mecanismo de reacción en cadena ramificada [1-3]

Este tipo de reacciones en cadena se distingue por la presencia de una o más etapas de ramificación en las que una molécula radicalaria da lugar a dos o más moléculas radicalarias o portadores de cadena. Esto produce una aceleración del ritmo de la reacción y, eventualmente, puede dar lugar a una explosión.

El mecanismo, si consideramos reacción en cadena con un solo tipo de portador y reacción de ruptura de 1º orden es el siguiente:



Si aplicamos la Hipótesis del estado estacionario para el intermediario:

$$R_{R \cdot} = m \cdot r_i - r_p \cdot (R \cdot) + r_p \cdot (R \cdot) - r_r \cdot (R \cdot) + q \cdot r_r \cdot (R \cdot) - r_t \cdot (R \cdot) = 0$$

$$m \cdot r_i + (q - 1) \cdot r_r \cdot (R \cdot) - r_t \cdot (R \cdot) = 0$$

$$r_t \cdot (R \cdot) - (q - 1) \cdot r_r \cdot (R \cdot) = m \cdot r_i$$

$$(R \cdot) = \frac{m \cdot r_i}{r_t - (q - 1) \cdot r_r}$$

La velocidad de la etapa de propagación es:

$$r = \rho_p = r_p \cdot (R \cdot) = \frac{m \cdot r_i \cdot r_p}{r_t - (q - 1) \cdot r_r} \quad 3.8$$

Comparando las expresiones correspondientes al proceso sin ramificación (Ec. 3.2) y con ramificación (Ec. 3.8), ambas con etapas de ruptura de 1º orden, tenemos:

$r = r_p \cdot \frac{m \cdot r_i}{r_t}$	$r = \frac{m \cdot r_i \cdot r_p}{r_t - (q - 1) \cdot r_r} = \frac{m \cdot r_i \cdot r_p}{r_t - r_r}$
---	---

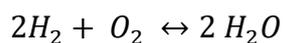
Se observa que se diferencian solamente en el denominador, siendo para la reacción con ramificación la diferencia $(r_t - r_r)$, cuando $q=2$; mientras que en el caso sin ramificación interviene solo r_t .

Si la dependencia funcional de r_t y r_r con la temperatura, presión y composición es tal que la diferencia $(r_t - r_r)$ se aproxime a cero, la velocidad de propagación se hace infinitamente grande; estas son las características de un **límite de explosión cinético**.

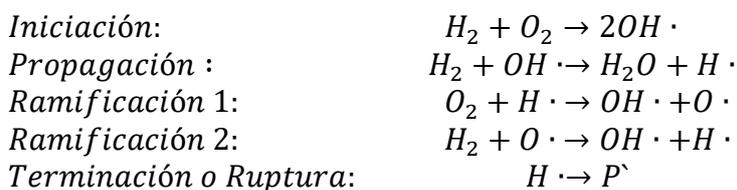
Otro tipo de límite de explosión es el que se alcanza cuando una reacción exotérmica se lleva a cabo en condiciones tales que el calor extraído sea menor que el producido por la reacción generando un aumento de temperatura, que a su vez produce un aumento de velocidad de reacción, lo que genera aún más calor y un aumento mayor de temperatura. La temperatura y la velocidad de reacción se incrementan indefinidamente y se alcanza el **límite de explosión térmico**.

Ejemplo: Reacción de H₂ y O₂ para dar agua

Un ejemplo típico de reacciones en cadena ramificadas es la combustión de una mezcla H₂/O₂. Esta se produce a través de la reacción global:



De forma simplificada, el mecanismo se basa en las reacciones siguientes:



Aplicando la Hipótesis del estado estacionario para los tres intermediarios presentes, se obtiene la siguiente expresión de velocidad de reacción:

$$r = \frac{2 \cdot k_i \cdot k_t(H_2) \cdot (O_2)}{k_t - 2 \cdot k_{r1} \cdot (O_2)}$$

A presiones muy bajas, los radicales difunden rápidamente hacia las paredes del recipiente y son destruidos en la superficie. Las velocidades de producción y destrucción pueden compensarse y la reacción transcurre con suavidad. La velocidad de las reacciones de destrucción en la superficie del recipiente, dependen mucho del tamaño y la forma del mismo.

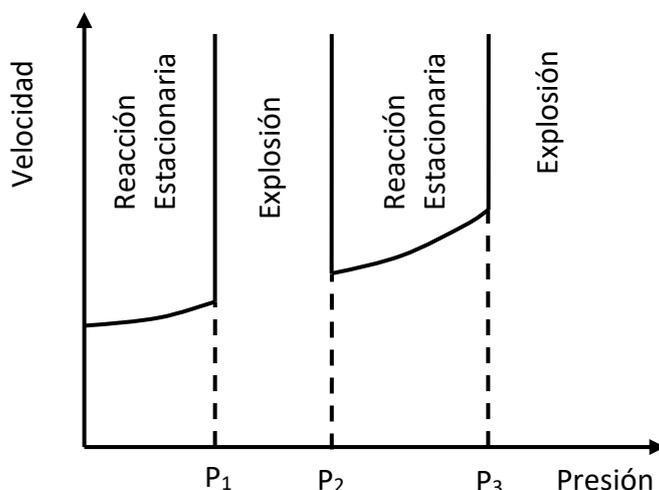
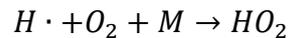


Figura 3.1: Límites de explosión [2]

A medida que aumenta la presión, aumentan las velocidades de ramificación y de propagación, pero la alta presión disminuye la velocidad de difusión de los radicales hacia la superficie, descendiendo así su velocidad de destrucción. Por encima de cierta presión crítica, límite inferior de explosión (P_1), no es posible mantener una concentración estacionaria de átomos y radicales, la concentración de especies activas aumenta muy rápido con el tiempo, lo que aumenta de forma considerable la velocidad de reacción y el sistema explota. Es decir, no se cumple la hipótesis del estado estacionario para los intermediarios.

A presiones altas ($> P_2$), se hacen más frecuentes las colisiones entre tres cuerpos que pueden destruir radicales:



Como la especie HO_2 no contribuye a la reacción, los radicales se consumen efectivamente y a presiones bastante elevadas pueden producirse una compensación entre producción y destrucción de radicales. Así, por encima de una presión crítica, límite superior de explosión (P_2), la reacción es moderada y no explosiva y la velocidad aumenta con la presión.

Finalmente, hay un 3º límite de explosión a presiones altas (P_3) por encima de las cuales la reacción se desarrolla de nuevo explosivamente, esta vez de carácter térmico.

Los límites de explosión dependen de la temperatura. Por debajo de los 460°C no se produce explosión en la región de baja presión.

Experimentalmente se comprobó que si se introduce una mezcla de H_2 y O_2 en proporciones estequiométricas 2:1, en un recipiente previamente calentado, el hecho de que tenga lugar o no una explosión depende de las condiciones de presión y temperatura, como se muestra en la Figura 3.2. La forma general de la curva que separa la zona explosiva de la no explosiva (límite de explosión) depende del tamaño del recipiente y del material de su superficie.

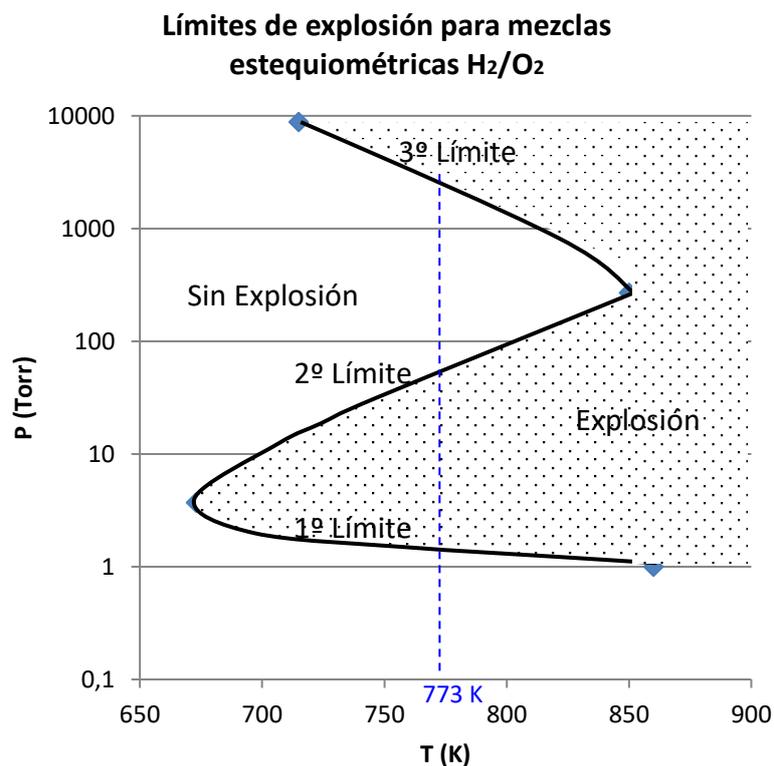


Figura 3.2: Límites de explosión para mezclas H_2/O_2 . Tomado de referencia [1]

A una temperatura de aproximadamente 773 K (500°C), no hay explosión a menos que la presión sea superior a $1,5\text{ Torr}$. A esta baja presión, la distancia recorrida por un

radical antes de reaccionar puede ser del orden de las dimensiones del recipiente. El propagador tiene una probabilidad considerable de ser adsorbido por la superficie de la pared antes de reaccionar. Hay un número considerable de propagadores que se pierde de este modo y no tiene lugar la explosión.

Aunque a presiones superiores a 1,5 Torr hay explosión, existe una presión más alta por encima de las cuales cesan las explosiones.

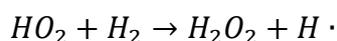
En la reacción de Ramificación 2 planteada, hay dos resultados posibles:

- La formación de dos radicales (etapa de ramificación 2) que provoca un incremento del número de radicales favoreciendo la explosión, a presiones por debajo del 2º límite de explosión.
- La formación de un radical triatómico HO₂, que aumenta si interviene un tercer cuerpo M, tal como se indica en la última reacción planteada. Este radical es poco reactivo en este sistema, de modo que la mayor parte de los mismos se adsorben sobre las paredes del recipiente. La reacción se hace más probable por encima de una cierta presión en la que la ramificación de la cadena da paso a una terminación hasta tal punto que no hay explosión.

Al aumentar la presión, aumenta también la temperatura del 2º límite de explosión.

Se atribuyen dos orígenes al 3º límite de explosión, que a 773K aparece aproximadamente a 3000 Torr.

Una explicación, con fundamento cinético, indica que a altas presiones los radicales HO₂ necesitan más tiempo para difundir hasta las paredes y por ello pueden participar en la reacción en fase gas que se indica a continuación:



Pudiendo actuar los radicales como propagadores de cadena. La reacción ocurre más fácilmente a mayor temperatura sobre el tercer límite de explosión.

La otra explicación es que el 3º límite es una explosión térmica. La reacción es muy exotérmica y a 773K la reacción no explosiva ocurre con bastante rapidez liberando una gran cantidad de energía. Al aumentar la presión del gas aumenta proporcionalmente la cantidad de energía liberada por unidad de volumen. Este aumento origina una aceleración de la reacción con el consiguiente aumento de temperatura.

Límite de explosión de Hidrocarburos

Las reacciones de oxidación de hidrocarburos son reacciones en cadena ramificadas. Lo observado en el comportamiento de la mezcla H₂/O₂, puede observarse también para hidrocarburos tales como metano, etano, propano y butano y su estudio resulta esencial para la tecnología de la combustión.

SISTEMAS DE REACCIONES

Es muy común que en la industria la reacción no pueda llevarse a cabo con una alimentación pura, sino con una mezcla de dos o más reactivos, los cuales pueden reaccionar en serie o en paralelo con un reactivo común. En este caso debe considerarse más de una reacción linealmente independiente y por lo tanto estaremos frente a un sistema de reacciones.

Para un proceso químico de esta naturaleza, pueden presentarse dos posibilidades:

- Que ocurran varias reacciones elementales, eventualmente más que las linealmente independientes, caso en el cual estaremos frente a un sistema de reacciones elementales.
- Que ocurran varias reacciones linealmente independientes, que se llevan a cabo a través de un mecanismo de reacción que implica la existencia de intermediarios, caso en el cual estaremos frente a un sistema de reacciones complejas.

Sistemas de Reacciones Elementales

En este tipo de sistemas, al ser cada una de las etapas elementales se conoce la Ley cinética para cada una de ellas y pueden expresarse en función de las actividades o concentraciones de las sustancias primarias, a través de la teoría de las velocidades absolutas de reacción y de la teoría de los choques respectivamente (Ecs. 2.5 y 2.3):

$$r = r_+ - r_- = k_+ \cdot \prod_i a_i^{\beta_i} - k_- \cdot \prod_i a_i^{\gamma_i}$$

$$r = r_+ - r_- = k_+ \cdot \prod_i C_i^{\beta_i} - k_- \cdot \prod_i C_i^{\gamma_i}$$

La cinética del proceso se expresará en función de tantas ecuaciones cinéticas como reacciones linealmente independientes existan en el sistema. Esto es así, aunque ocurra un número mayor de reacciones en el sistema.

Supongamos que el conjunto de reacciones linealmente independientes, que puede ser elegido arbitrariamente, queda definido por la matriz α de rango J como:

$$\alpha \cdot S = 0$$

Y el conjunto de reacciones que realmente ocurren (al que denominaremos mecanismo) y cuyas expresiones de velocidad de reacción son conocidas, por ser elementales, es:

$$\gamma \cdot S = 0$$

Donde γ tiene más filas que α , pero su rango coincide.

Si se eligen J sustancias guía tal que la porción de α sea no singular, la velocidad de producción de las J sustancias guía deberá ser igual según ambos sistemas:

$$R_j = \alpha_j^T \cdot \vec{r} = \gamma_j^T \cdot \vec{\rho}$$

Donde α_j y γ_j son las sub-matrices de α y γ que les corresponden a las sustancias guía elegidas. Dado que α_j es no singular es posible invertirla y obtener las J expresiones cinéticas de las reacciones linealmente independientes del sistema:

$$\vec{r} = (\alpha_j^T)^{-1} \cdot \gamma_j^T \cdot \vec{\rho} = (\gamma_j \cdot \alpha_j^{-1})^T \cdot \vec{\rho} \quad 3.9$$

Ejemplo:

Suponemos las reacciones de isomerización de Buteno. El sistema está conformado por tres sustancias, $I=3$, a saber: 1-Buteno, 2-Buteno e Iso-Buteno.

La cantidad total de reacciones que ocurren se representa esquemáticamente por:

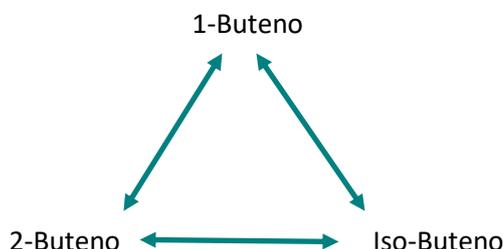


Figura 3.3: Representación esquemática del sistema de reacciones para la isomerización de Buteno

El número de invariantes es 1, ya que todas las sustancias poseen la misma fórmula química C_4H_8 , $K=1$.

El número de reacciones linealmente independientes del sistema será:

$$J = I - K = 3 - 1 = 2$$

Es decir que de las 3 reacciones que ocurren solo 2 son linealmente independientes, por lo tanto, serán necesarias dos expresiones cinéticas. Podrían plantearse indistintamente, cualquiera de los siguientes sistemas de reacciones linealmente independientes (Fig. 3.3)

$1 - Buteno \leftrightarrow 2 - Buteno$	$1 - Buteno \leftrightarrow 2 - Buteno$	$1 - Buteno \leftrightarrow Iso - Buteno$
$1 - Buteno \leftrightarrow Iso - Buteno$	$2 - Buteno \leftrightarrow Iso - Buteno$	$Iso - Buteno \leftrightarrow 2 - Buteno$

Cualquiera de estos sistemas basta para explicar los cambios de composición y es suficiente para realizar cálculos estequiométricos. Pero, en realidad ocurre simultáneamente una tercera reacción, que es dependiente de las anteriores, que no es necesario considerarla desde el punto de vista estequiométrico, pero sí para fines cinéticos.

Supongamos que elegimos arbitrariamente el 1º conjunto de reacciones linealmente independientes, que queda definido por la matriz α de rango J:

$$\alpha \cdot S = 0$$

$$\begin{matrix} 1-Bu & 2-Bu & Iso-Bu \\ \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \cdot & \begin{bmatrix} 1 - Bu \\ 2 - Bu \\ Iso - Bu \end{bmatrix} = 0 \\ \alpha_j \end{matrix}$$

Y el conjunto de reacciones que realmente ocurren (mecanismo), cuyas expresiones de velocidad de reacción son conocidas por ser elementales es:

$$\gamma \cdot S = 0$$

En general γ tiene más filas que α , pero su rango coincide.

$$\begin{matrix} 1-Bu & 2-Bu & Iso-Bu \\ \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 - Bu \\ 2 - Bu \\ Iso - Bu \end{bmatrix} = 0 \end{matrix}$$

γ_j

Se eligen J sustancias guía, tal que la porción de la matriz α que le corresponde sea no singular. Planteamos:

$$R_j = \alpha_j^T \cdot \vec{r} = \gamma_j^T \cdot \vec{\rho}$$

Con:

$$R_j = \begin{bmatrix} R_{2-Bu} \\ R_{Iso-Bu} \end{bmatrix} \quad \vec{r} = \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \end{bmatrix} \quad \vec{\rho} = \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix}$$

$$\vec{r} = (\alpha_j^T)^{-1} \cdot \gamma_j^T \cdot \vec{\rho}$$

$$\begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix}$$

$$r_1 = \rho_1 - \rho_3$$

$$r_2 = \rho_2 + \rho_3$$

Vemos que se necesitan las expresiones cinéticas de las tres reacciones que ocurren.

$$r_1 = k_1 \cdot (1 - Bu) - k_1' \cdot (2 - Bu) - [k_3 \cdot (2 - Bu) - k_3' \cdot (Iso - Bu)]$$

$$r_2 = k_2 \cdot (1 - Bu) - k_2' \cdot (Iso - Bu) + k_3 \cdot (2 - Bu) - k_3' \cdot (Iso - Bu)$$

Sistemas de Reacciones Complejas

El sistema de reacción se lleva a cabo según un mecanismo que involucra intermediarios, a través de los cuales se produce el acoplamiento las distintas reacciones. Estos casos se presentan comúnmente en reacciones catalíticas heterogéneas, donde sobre el mismo catalizador se producen las distintas reacciones del sistema.

El conjunto de reacciones que ocurren entre las sustancias primarias es:

$$\beta \cdot S = 0$$

De este conjunto las linealmente independientes forman un conjunto:

$$\alpha \cdot S = 0$$

Este sistema de reacciones se lleva a cabo según una secuencia de etapas elementales que involucran intermediarios que la representaremos como:

$$\gamma \cdot S' = 0$$

Donde γ ($J \times I'$) es la matriz de coeficientes estequiométricos del mecanismo y S ($I \times 1$) es el vector de las sustancias primarias más intermediarios.

Si las reacciones linealmente independientes son J , elegimos J sustancias primarias guía, tal que α_j que le corresponda sea no singular. La velocidad de producción de estas sustancias guía según el sistema de reacciones linealmente independientes y el mecanismo será:

$$R_j = \alpha_j^T \cdot \vec{r} = \gamma_j^T \cdot \vec{\rho}$$

De donde:

$$\vec{r} = (\alpha_j^T)^{-1} \cdot \gamma_j^T \cdot \vec{\rho} \quad 3.10$$

Que son las expresiones cinéticas de las J reacciones linealmente independientes en función de las actividades o concentraciones de las sustancias primarias y de los intermediarios, ya que en las etapas del mecanismo intervienen todos ellos.

Luego, haciendo uso de la hipótesis del estado estacionario para los intermediarios y del balance para el catalizador, es posible resolver el sistema. Es también aplicable, la hipótesis de la etapa controlante.

En este curso, estudiaremos sistemas de reacciones complejas que poseen solo dos reacciones linealmente independientes, las mismas son catalíticas y pueden presentarse en serie o en paralelo.

Al existir más de una reacción se introduce el concepto de selectividad, propiedad muy importante de los sólidos catalíticos. Por esto, previo a analizar las expresiones cinéticas de sistemas de reacciones en serie y paralelo, definiremos las principales propiedades de un catalizador.

CATALIZADORES Y SUS PROPIEDADES

Definición

Un catalizador es una sustancia capaz de lograr que un sistema químico alcance más rápidamente su estado de equilibrio sin alterar las propiedades de dicho equilibrio, ni consumirse durante el proceso [4].

Características

Un catalizador debe cumplir con las siguientes características/condiciones [5]:

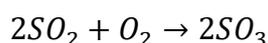
1. No debe ser ni reactivo ni producto, por lo tanto, no aparecerá en la reacción química global.
2. Debe ser eficaz incluso en muy pequeñas cantidades.
3. Debe ser recuperable al final del proceso.
4. No altera las variables termodinámicas del proceso, no cambia ΔH , ni ΔG , ni ΔS .
5. No favorecerá un proceso que no sea espontáneo.
6. Acelera por igual la velocidad de la reacción directa y la inversa.
7. Los catalizadores, en general son específicos, es decir aceleran una reacción en particular.

Tipos de Procesos Catalíticos

Existen distintos tipos de procesos catalíticos, entre los cuales podemos mencionar la catálisis homogénea, la catálisis heterogénea y la catálisis enzimática [5].

En la catálisis homogénea, el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos. La reacción puede ser llevada a cabo en fase gaseosa o líquida. Esta catálisis es poco usada a nivel industrial, ya que trae aparejado el inconveniente de la recuperación del catalizador, una vez finalizado el proceso. Sin embargo, adquiere gran importancia en los problemas medioambientales, tales como la destrucción de ozono que es catalizada por átomos de Cl o F procedentes de los derivados clorofluorocarbonos (CFC, sustancias utilizadas en los aerosoles y en los aparatos de refrigeración).

Por su parte, en catálisis heterogénea, el catalizador se encuentra en una fase distinta a la que están los reactivos; por lo general el catalizador es un sólido y los reactivos y productos se encuentran en fase fluida (puede ser gaseosa o líquida). Este tipo de catálisis se utiliza mucho en procesos industriales, ya que presenta la gran ventaja de poder separar fácilmente el sólido catalítico para su regeneración. Su mecanismo está basado, por lo general en el proceso de adsorción. Como ejemplo de catálisis heterogénea podemos citar la reacción de oxidación de SO_2 , empleando Pt como catalizador a una temperatura de $500^\circ C$.



Finalmente tenemos la catálisis enzimática. Casi todos los procesos bioquímicos necesitan ser catalizados porque deben tener lugar a $37^\circ C$, que es una temperatura relativamente baja. Las sustancias que catalizan las reacciones bioquímicas se llaman enzimas y son proteínas de elevada masa molecular. La catálisis enzimática presenta dos características diferenciadoras:

1. Su eficacia es muy superior a cualquier otro tipo de catalizadores artificiales utilizados hasta la fecha.
2. Son muy específicos, cada enzima, por lo general, sólo cataliza una reacción muy concreta.

En la catálisis enzimática, el reactivo o sustrato encaja perfectamente en un punto específico de la molécula de enzima, manteniéndose en esta posición por fuerzas intermoleculares. Después de esta adsorción, la configuración de la enzima puede debilitar el enlace clave del sustrato aumentando así la velocidad de la reacción.

Componentes de un Catalizador

Los catalizadores poseen tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor [6].

La fase activa, como su nombre lo indica, es la directamente responsable de la actividad catalítica. Esta fase puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas. La fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.) o puede ser muy sensible a la temperatura (caso de los sulfuros de molibdeno y cobalto), por lo cual se requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

El soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa. Su función es dispersar, estabilizar y dar buenas propiedades mecánicas a la fase activa. Puede ser poroso y presentar un área superficial por gramo elevada.

Alguno de los soportes más utilizados son la sílice, carbón, zeolitas y alúmina.

El promotor es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones [7]. Se conocen dos tipos de promotores: texturales los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y electrónicos, los que aumentan la actividad. Son promotores muy usuales el potasio (electrónico) y la alúmina (textural), empleados en el catalizador de hierro para la síntesis del amoníaco.

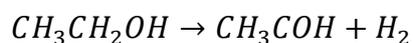
Propiedades Principales

La aplicación industrial de un catalizador heterogéneo requiere de la optimización de las tres principales características de un catalizador: actividad, selectividad y estabilidad [6].

La Actividad es una medida de la velocidad a la que la reacción se lleva a cabo sobre un determinado catalizador [7]. También podría definirse como la capacidad de un catalizador de incrementar la velocidad con respecto a la reacción sin catalizar (a igual temperatura, presión y composición). Es la consecuencia directa del efecto acelerador y puede expresarse como (moles de reactivo transformados/segundos.gramos de catalizador).

Ejemplo:

Se llevó a cabo la reacción de deshidrogenación de etanol para obtener acetaldehído sobre catalizadores de distintos metales de transición soportados en sílice, a una temperatura de 300°C:



La velocidad de reacción expresada en (mol de producto formado (acetaldehído)/segundos.mol especie activa) se reporta en la Tabla 3.1.

Puede observarse que, bajo idénticas condiciones experimentales, presenta mayor actividad catalítica el catalizador de cobre, le sigue el catalizador a base de cromo y el menos activo resulta ser el catalizador de níquel.

La Selectividad es la propiedad del catalizador de favorecer la velocidad de la reacción deseada con relación a la no deseada [7].

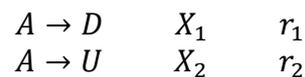
Cuando llevamos a cabo transformaciones químicas, suele ocurrir más de una reacción química en simultáneo. Cuando esto ocurre, se dice que tienen lugar reacciones múltiples. Comúnmente sólo una de las reacciones que tienen lugar es la deseada, por

lo tanto, el desafío del proceso reside en lograr que los reactivos sólo se transformen en el producto deseado.

Tabla 3.1: Actividad catalítica de metales soportados en sílice, a 300°C. Datos tomados de Parentis et al. (1987), (1993) y (1998), referencias [8-10]

CATALIZADOR	ACTIVIDAD CATALITICA (mol ald./s.mol especie activa) T=300°C
Cu/SiO ₂	0.833 $\frac{\text{mol ald}}{\text{s.mol Cu}}$
Ni/SiO ₂	5.10 ⁻³ $\frac{\text{mol ald}}{\text{s.mol Ni}}$
Cr/SiO ₂	9.5.10 ⁻³ $\frac{\text{mol ald}}{\text{s.mol Cr}}$

En general, cuando tenemos reacciones múltiples, tenemos productos deseados (D) y no deseados (U):



Físicamente, la **selectividad global** representa cuánto se produjo del producto deseado D con respecto a todo lo que reaccionó del reactivo A [11]. Mientras que el rendimiento representa cuánto se produjo del producto deseado D con respecto a lo que se alimentó de A.

De manera que la selectividad hacia D será:

$$Se_D = \frac{X_1}{X_1 + X_2} \quad 3.11$$

Y el rendimiento (Y_D):

$$Y_D = \frac{X_1}{n_A^0} \quad 3.12$$

Si los coeficientes estequiométricos no fuesen todos unitarios, deberá tenerse en cuenta tal situación.

Suele definirse también a la selectividad como una relación de velocidades entre la velocidad de la reacción deseada y la sumatoria de las restantes velocidades que ocurren en el sistema, que recibe el nombre de **selectividad instantánea** [11]:

$$Se_D = \frac{r_1}{r_1 + r_2}$$

Cuando la reacción al producto no deseado es nula (estamos ante un caso de reacción única) resulta que r₂=0, por lo tanto, la expresión se reduce a:

$$Se_D = 1$$

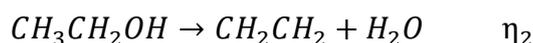
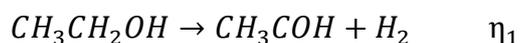
El valor 1 indica que el proceso es totalmente selectivo hacia el producto deseado, por el contrario si $r_1=0$, la selectividad sería 0, indicando que no se produce el producto deseado.

Es posible también definir también la variable denominada **relación de selectividades** que relaciona las velocidades de formación entre el producto deseado y el producto no deseado [10]. Este parámetro nos permite conocer cómo varía la distribución de los productos en cualquier punto de la reacción:

$$Se_{D/U} = \frac{Se_D}{Se_U} = \frac{r_1}{r_2} \quad 3.13$$

Ejemplo:

Se analiza el comportamiento de un catalizador que posee un 5% en peso de Cr soportado en sílice (Cr/SiO₂) frente a la deshidrogenación de etanol a una temperatura de 320 °C y una presión parcial de etanol de 0.05 atm, que es arrastrado por una corriente de N₂ gaseoso. Se observa que se producen las siguientes reacciones:



La conversión total del reactivo, en esas condiciones es $\eta=4\%$, siendo la conversión hacia el producto carbonílico $\eta_1=2.52\%$ y la conversión hacia el alqueno $\eta_2=1.48\%$.

Determine la Se a cada uno de los productos de reacción.

$$Se_{Aldehido} = \frac{2.52}{4} \cdot 100 = 63\%$$

$$Se_{Alqueno} = \frac{1.48}{4} \cdot 100 = 37\%$$

Los datos fueron tomados de Parentis M. L., Tesis Doctoral (2002) [12].

Si bien la actividad de un catalizador es reconocible muy simplemente, es raramente la característica más importante del catalizador. La selectividad es una variable de gran importancia, sin embargo, su determinación depende de que el sistema estudiado sea un sistema de reacciones en serie o en paralelo. En la selectividad el tiempo no participa explícitamente, por ello puede ocurrir que un catalizador sea muy selectivo pero muy poco activo. Por lo general estos dos parámetros varían de forma contrapuesta, lo cual constituye un desafío en el diseño de catalizadores.

La estabilidad de un catalizador es la variable final a optimizar en su aplicación industrial y la que se relaciona directamente con la vida útil del catalizador. Si bien en las condiciones de uso de los catalizadores en la actualidad casi todos éstos sobrepasan largamente la vida útil, se requiere de una serie de prevenciones para evitar que el catalizador se desactive prematuramente.

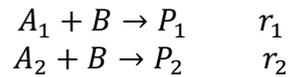
Las principales causas de desactivación son [7]:

- 1) Envenenamiento de la superficie catalítica por una molécula que se adsorbe fuertemente.
- 2) Deposición de coque sobre la superficie.

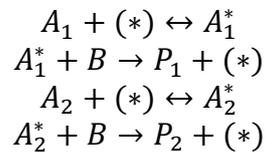
- 3) Sinterización del material activo, que produce una disminución del área superficial activa.
- 4) Pérdida de la fase activa por desgaste del catalizador; el mismo puede ser regenerado para recuperar sus propiedades (totalmente o en parte).

SISTEMAS DE REACCIONES EN PARALELO

Consideremos dos reacciones irreversibles en paralelo [7, 13]:



Este sistema involucra una competencia en la adsorción de las moléculas de A_1 y A_2 sobre la superficie del catalizador, en tanto que B reacciona (sin adsorberse) desde la fase gaseosa:



Al tratarse de un sistema con dos reacciones linealmente independientes pueden existir dos etapas controlantes. Se considera a las etapas 2 y 4 controlantes e irreversibles, en tanto que las etapas 1 y 3 se encuentran en estado de cuasi equilibrio químico.

Planteamos las constantes de equilibrio de adsorción de A_1 y A_2 :

$$K_1 = \frac{(A_1^*)}{(A_1) \cdot (*)} \quad y \quad K_2 = \frac{(A_2^*)}{(A_2) \cdot (*)}$$

De donde:

$$(A_1^*) = K_1(A_1) \cdot (*) \quad y \quad (A_2^*) = K_2(A_2) \cdot (*)$$

Planteamos el Balance para el Catalizador:

$$C_T = (*) + (A_1^*) + (A_2^*)$$

$$C_T = (*)[1 + K_1(A_1) + K_2(A_2)]$$

$$R_{P_1} = r_1 = \rho_2 = k_2 \cdot (A_1^*) \cdot (B)$$

$$R_{P_2} = r_2 = \rho_4 = k_4 \cdot (A_2^*) \cdot (B)$$

$$r_1 = \frac{C_T \cdot k_2 \cdot K_1(A_1)(B)}{[1 + K_1(A_1) + K_2(A_2)]}$$

$$r_2 = \frac{C_T \cdot k_4 \cdot K_2(A_2)(B)}{[1 + K_1(A_1) + K_2(A_2)]}$$

La **selectividad instantánea** definida como la relación de velocidades entre la velocidad de la reacción deseada y la sumatoria de las restantes velocidades que ocurren en el sistema, considerando que P_1 es el producto deseado, será:

$$Se_{P_1} = \frac{r_1}{r_1+r_2} = \frac{k_2 \cdot K_1(A_1)}{k_2 \cdot K_1(A_1) + k_4 \cdot K_2(A_2)}$$

Por otra parte, la variable definida como relación de selectividades viene dada por la siguiente expresión:

$$Se_{D/U} = \frac{r_1}{r_2} = \frac{k_2 \cdot K_1(A_1)}{k_4 \cdot K_2(A_2)}$$

Si analizamos la expresión anterior vemos que en la misma se encuentran involucradas constantes cinéticas (k_2 y k_4) y constantes de equilibrio de adsorción (K_1 y K_2).

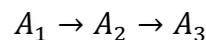
La actividad catalítica está dada por el valor de la constante cinética, mientras que la disponibilidad de los sitios activos de un catalizador para un determinado reactivo está relacionada a su constante de equilibrio de adsorción.

Observando el denominador de las expresiones cinéticas r_1 y r_2 , vemos que existe una competencia por los sitios libres del catalizador por parte de los reactivos A_1 y A_2 , según sus respectivas constantes de equilibrio K_1 y K_2 . Si $K_1 \gg K_2$, la disponibilidad de los sitios será mucho mayor para A_1 que para A_2 y la selectividad hacia la primera reacción será mayor. A esta selectividad la podemos denominar **selectividad por efecto de adsorción competitiva o química**.

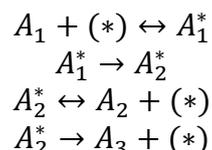
Por otro lado, la disponibilidad puede verse afectada por la accesibilidad de uno de los reactivos (teniendo en cuenta el tamaño de la molécula) a los sitios activos. La accesibilidad depende del tamaño de los poros del catalizador y/o del tamaño de la pastilla catalítica, reduciendo la difusividad de las moléculas del reactivo y por lo tanto la accesibilidad y la disponibilidad de los sitios del catalizador. Esta selectividad recibe el nombre de **selectividad por efecto difusivo**.

SISTEMAS DE REACCIONES EN SERIE

Consideremos dos reacciones catalíticas en serie [7, 13]:



Cuyas velocidades de reacción son r_1 y r_2 respectivamente y se lleva a cabo según el mecanismo:



Consideramos que las etapas 2 y 4 son controlantes e irreversibles, en tanto que las etapas 1 y 3 se encuentran en estado de cuasi equilibrio químico.

Planteamos las constantes de equilibrio de adsorción de A_1 y de desorción de A_2 respectivamente:

$$K_1 = \frac{(A_1^*)}{(A_1) \cdot (*)} \quad y \quad K_2 = \frac{1}{K_2} = \frac{(A_2) \cdot (*)}{(A_2^*)}$$

De donde:

$$(A_1^*) = K_1(A_1) \cdot (*) \quad y \quad (A_2^*) = K_2(A_2) \cdot (*)$$

Planteamos el Balance para el Catalizador:

$$C_T = (*) + (A_1^*) + (A_2^*)$$

$$C_T = (*)[1 + K_1(A_1) + K_2(A_2)]$$

$$R_{A1} = -r_1 = -\rho_1$$

$$R_{A1^*} = \rho_1 - \rho_2 = 0$$

Con lo cual:

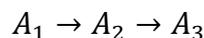
$$r_1 = \rho_1 = \rho_2$$

$$R_{A3} = r_2 = \rho_4$$

$$r_1 = \rho_2 = k_2 \cdot (A_1^*) = \frac{C_T \cdot k_2 \cdot K_1(A_1)}{[1 + K_1(A_1) + K_2(A_2)]}$$

$$r_2 = \rho_4 = k_4 \cdot (A_2^*) = \frac{C_T \cdot k_4 \cdot K_2(A_2)}{[1 + K_1(A_1) + K_2(A_2)]}$$

Para reacciones consecutivas en serie, la variable más importante es el tiempo: el espacio-tiempo para un reactor de flujo y el tiempo real para un reactor intermitente. Para la reacción planteada:



En la cual A_2 es el producto deseado, si la primera reacción es lenta y la segunda es rápida, será muy difícil producir la especie A_2 . Si la primera reacción es rápida (de formación de A_2) y la segunda es lenta (de formación de A_3), se puede lograr un rendimiento alto de A_2 . Sin embargo, si se permite que la reacción proceda durante mucho tiempo en un reactor intermitente o si el reactor tubular de flujo pistón es demasiado largo, el producto deseado A_2 se transformará en el producto no deseado A_3 . En ningún otro tipo de reacción es tan importante la exactitud en el cálculo del tiempo necesario para efectuar la reacción que en las reacciones en serie.

Los perfiles de concentración de las tres sustancias primarias en función del tiempo se presentan en el siguiente gráfico y fueron deducidos en el capítulo 2 (pag. 44):

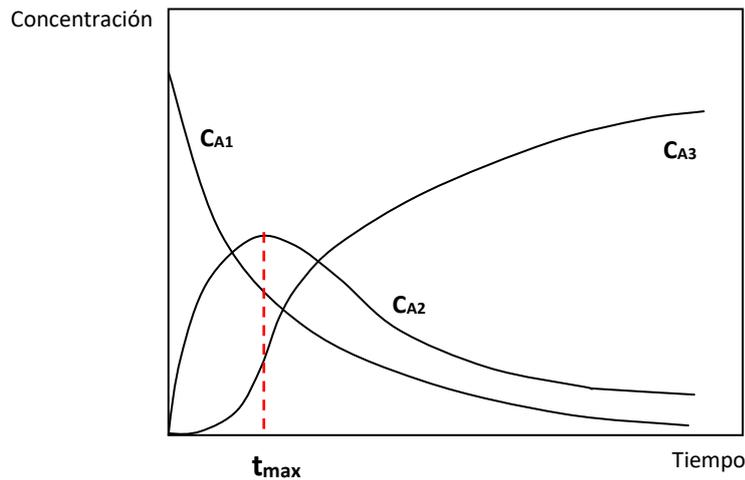


Figura 3.4: Concentraciones en función del tiempo para dos reacciones consecutivas

La maximización del rendimiento del producto intermedio A_2 , corresponde al tiempo para el cual la curva de este componente presenta el máximo, para el cual:

$$\frac{dC_{A_2}}{dt} = 0$$

Que conduce a un tiempo máximo, también deducido en el capítulo 2, de:

$$t_{max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)$$

Este tiempo será un tiempo de residencia, en caso de tratarse de un reactor tubular o un tiempo real en caso de tratarse de un reactor intermitente. En el primer caso mencionado podrá determinarse la longitud del reactor y en el segundo el tiempo exacto en el que deberá detenerse la reacción para lograr el máximo rendimiento hacia A_2 y por lo tanto la máxima selectividad.

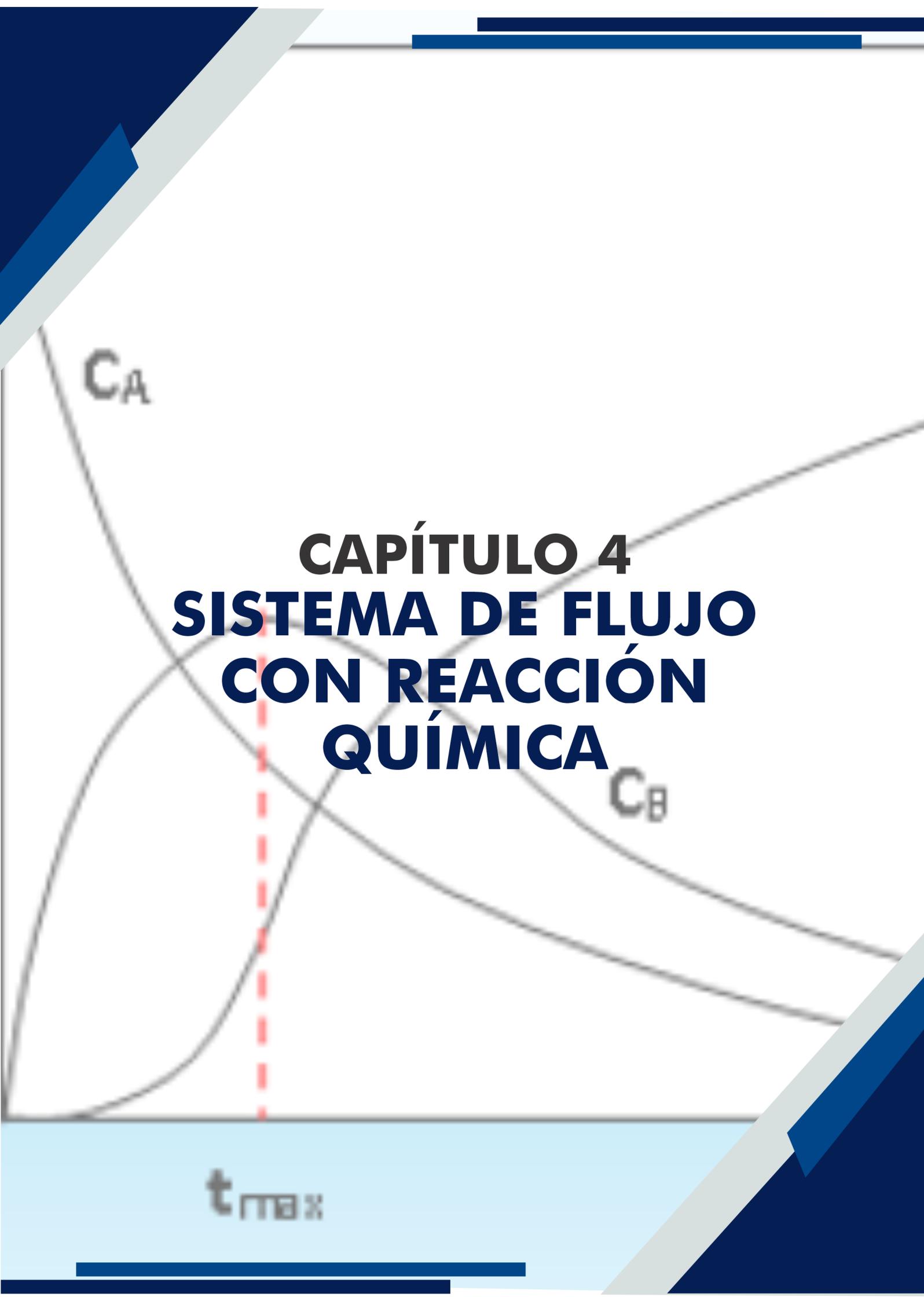
BIBLIOGRAFIA

- 1) Logan, S.R., *"Fundamentos de Cinética Química"*. Addison Wesley, Madrid, (2000).
- 2) Castellan, G. W., *"Fisicoquímica"*. Addison Wesley Iberoamericana, Estados Unidos (1987).
- 3) Atkins P., de Paula J.; *"Química Física"*. 8º Edición, Editorial Médica Panamericana, Buenos Aires, (2008).
- 4) <https://www.ecured.cu/Catalizador>. *"Catalizador"*
- 5) http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_5.htm.
Biblioteca Digital del Instituto Latinoamericano de la Comunicación Educativa (ILCE).
"Aspectos Fundamentales de la Catálisis y los Catalizadores"
- 6) <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/>

sec_9.htm.

Biblioteca Digital del Instituto Latinoamericano de la Comunicación Educativa (ILCE).

- 7) E. E. Gonzo; "Conceptos Básicos sobre los Fenómenos de Transporte y Transformación en Catálisis Heterogénea", EUNSA Editorial de la Universidad Nacional de Salta, Salta-Argentina (2010).
- 8) Parentis M., Bonini N., Gonzo E., "Influencia del método de preparación en la estructura y actividad catalítica de catalizadores de Ni/SiO₂". V jornadas Argentinas de Catálisis. Huerta Grande, Córdoba. (1987).
- 9) Parentis M, Bonini N., Gonzo E., "Estudio preliminar de la cinética de la reacción de deshidrogenación de etanol sobre catalizadores de Cu/SiO₂". VIII Jornadas Argentinas de Catálisis. Actas, pag 59-60. Mar del Plata (1993).
- 10) Parentis M., Bonini N., Gonzo E., "Deshidrogenación y Oxideshidrogenación de Alcoholes sobre Cr/SiO₂". XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis, Vol. II pag. 603-608. Cartagena, Colombia. ISBN: 958-9318-56-8 (1998).
- 11) www.criba.edu.ar › cinética › reactores ›
Capítulo 7. "Reacciones Químicas Múltiples. Conceptos de Selectividad y Rendimiento".
- 12) Parentis M. L. Tesis Doctoral: "Desarrollo de Catalizadores de Cr/SiO₂ por Técnicas de Deposición de Complejos. Reacciones de Aplicación". Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Salta. Salta (2002).
- 13) Fogler H.S.; "Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas", 3º Ed. Pearson Educación, (2001).



The image shows a graph with two curves, C_A and C_B , plotted against time. The C_A curve starts at a high value and decreases exponentially towards zero. The C_B curve starts at zero and increases, following a similar exponential-like path towards a constant value. A vertical red dashed line is drawn from the x-axis to the C_B curve, and the time on the x-axis is labeled t_{max} . The background features decorative blue and grey geometric shapes.

CAPÍTULO 4 SISTEMA DE FLUJO CON REACCIÓN QUÍMICA

t_{max}

SISTEMAS DE FLUJO CON REACCIÓN QUÍMICA

PLANTEO GENERAL DEL PROBLEMA

Cuando en un sistema heterogéneo se lleva a cabo una reacción química, ésta se produce en una de las fases y los reactivos están distribuidos entre la fase con reacción y las otras fases que componen el sistema. Los reactivos que se encuentran en fases diferentes a la de reacción deben ser transportados hasta la interfase, transferidos a través de la misma y luego reaccionar en la fase de reacción.

Estos procesos pueden realizarse en serie o en paralelo, dependiendo de las características del sistema en estudio. Mencionaremos a continuación algunos casos:

- Sistemas **Fluido - Sólido catalítico poroso**: El transporte intraparticular se produce en paralelo a la reacción química.
- Sistema **Fluido – Fluido**, (Gas – Líquido): La difusión del gas en el seno de la fase líquida se produce en paralelo a la reacción química.
- Sistema **Fluido – Sólido reactivo** (no catalítico), donde el sólido reactivo se encuentra rodeado de una zona de cenizas, los procesos de transferencia, transporte y reacción se producen en serie.
- Una situación similar a la anterior se encuentra en los dos sistemas indicados inicialmente, pero en condiciones extremas, de velocidad de reacción muy rápida. Estos sistemas se transforman en sistemas con procesos en serie pues se elimina el transporte de la fase con reacción, ya que en el instante en que el reactivo es transferido se agota completamente.

La solución de estos problemas consiste en obtener las expresiones que permiten el cálculo de los flujos a través de las interfases, lo que nos permitirá realizar el diseño de los equipos donde se llevarán a cabo los procesos antes mencionados. Vale decir que, el conocimiento de la extensión de la interfase permitirá realizar el dimensionamiento del equipo. Así por ejemplo, la superficie de interfase necesaria de un catalizador me permitirá determinar el tamaño del reactor.

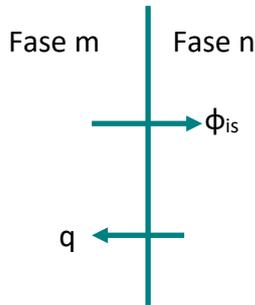
Flujos de Materia y Calor a través de Interfases

Las ecuaciones de cambio para la materia y la energía son válidas en un punto de una fase. Estas se deducen realizando balances en un elemento de volumen, en el interior de una fase. No se realiza ninguna hipótesis con relación al contorno de la fase, es decir a la interfase. En cada fase se tendrá una ecuación de balance de materia por cada sustancia y una ecuación de balance de energía, es decir, para un sistema que posee I sustancias, $(I+1)$ ecuaciones.

Un sistema heterogéneo contiene más de una fase, conectadas entre sí a través de interfases. La conexión entre las fases está dada por la posibilidad de transferencia de alguna propiedad extensiva a través de la interfase. Dicho de otra manera, la conexión entre las fases está dada por los flujos que atraviesan las interfases, las cuales se definen como un ente geométrico sin capacidad de almacenar propiedad extensiva alguna.

Las ecuaciones de cambio son válidas para sistemas homogéneos y para cada una de las fases de un sistema heterogéneo. La resolución de estos últimos es más complicada debido a que las condiciones de contorno se encuentran en función del estado de las otras fases y están estrechamente vinculadas con los flujos que atraviesan las interfases.

La propiedad de una interfase de no almacenar ninguna propiedad extensiva puede expresarse analíticamente mediante tantas ecuaciones de continuidad como flujos las atraviesan, teniendo en cuenta que el término de acumulación será siempre nulo. Suponemos dos fases m y n separadas por una interfase permeable a los flujos difusivos de las S_i sustancias (con $i = 1, 2, 3, \dots$) y al flujo de calor. Si llamamos ϕ_{is} a la densidad de flujo de la especie i que cruza la interfase y q a la densidad de flujo de calor:



ϕ_{is}^{m-n} : Densidad de flujo de i desde la fase m a la n.

ϕ_{is}^{n-m} : Densidad de flujo de i desde la fase n a la m.

q : Densidad de flujo de calor.

La continuidad a través de la interfase se expresa:

$$\phi_{is}^{m-n} = -\phi_{is}^{n-m} \quad 4.1$$

$$q^{m-n} = -q^{n-m} \quad 4.2$$

Estos flujos difusivos pueden darse en función del estado de la fase que lo origina, para el caso de la **densidad de flujo de materia** puede expresarse:

- 1) En función de la **Ley de Fick** [1]:

$$\phi_{is}^{m-n} = -D_i^m \nabla C_i^m]_{m-n} \quad 4.3$$

Dónde:

D_i^m : Es la difusividad de la especie i dentro de la fase m.

$\nabla C_i^m]_{m-n}$: Simboliza el gradiente de C_i , dentro de la fase m, evaluado en la interfase m-n.

Esta ecuación establece que la especie i difunde (se mueve con relación a la mezcla) en la dirección decreciente de la concentración de i , de la misma forma que el calor fluye por conducción en la dirección de temperatura decreciente.

- 2) En función del coeficiente de transferencia de materia [2]:

$$\phi_{is}^{m-n} = k_g^m (\bar{C}_i^m - C_i^{m-n}) \quad 4.4$$

Dónde:

k_g^m : Es el coeficiente de transferencia de materia en la fase m.

\bar{C}_i^m : Es la concentración media de i en la fase m.

C_i^{m-n} : Es la concentración de i en la interfase, del lado de la fase m.

Esta forma de expresar el flujo difusivo a través de una interfase se emplea cuando en la fase m existe un movimiento convectivo, si bien la transferencia a través de la interfase es un flujo difusivo.

Si el flujo a través de la interfase en cuestión fuese un flujo de calor, es posible expresar análogamente la **densidad de flujo calórico**:

1) En función de la **Ley de Fourier**:

$$q^{m-n} = -k^m \nabla T^m]_{m-n} \quad 4.5$$

Dónde:

k^m : Es la conductividad térmica de la fase m.

$\nabla T^m]_{m-n}$: Simboliza el gradiente de T, dentro de la fase m, evaluado en la interfase m-n.

2) En función del coeficiente de transferencia de calor:

$$q^{m-n} = h^m (\bar{T}^m - T^{m-n}) \quad 4.6$$

Dónde:

h^m : Es el coeficiente de transferencia de calor.

\bar{T}^m : Es la Temperatura media de la fase m.

T^{m-n} : Es la temperatura en la interfase.

Esta forma de expresar el flujo difusivo de calor a través de una interfase se emplea cuando en la fase m existen movimientos convectivos.

En la Figura 4.1 se presenta el perfil de concentración de la especie i y de temperatura en el sistema heterogéneo compuesto por dos fases m y n. Si consideramos a la interfase como un ente geométrico sin capacidad para almacenar propiedad extensiva alguna, aun existiendo flujos, las concentraciones de interfase estarán en equilibrio.

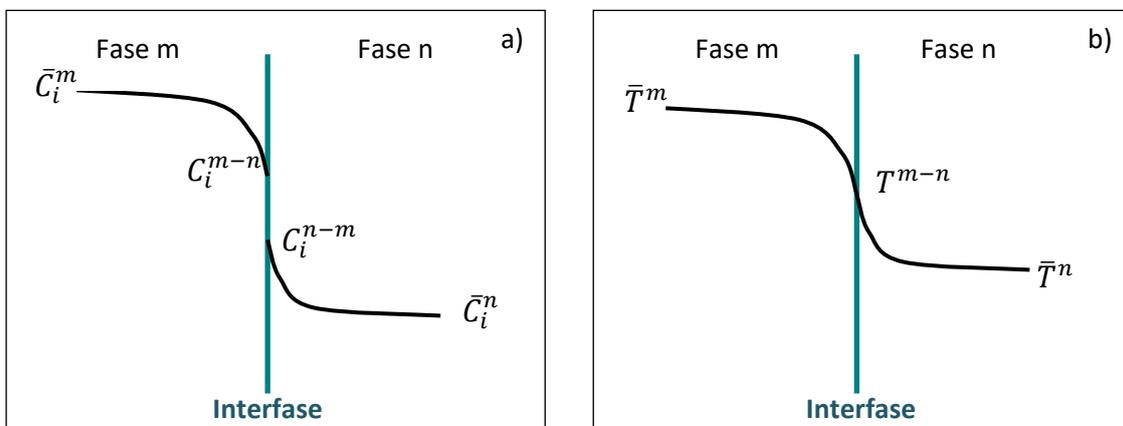


Figura 4.1: Perfil de concentración de la especie i (a) y de temperatura (b) en un sistema heterogéneo

En la interfase, los valores de las propiedades están siempre en equilibrio, ya que la misma no posee capacidad de acumulación de ninguna propiedad. La concentración de la sustancia i sobre la interfase a ambos lados de la misma está relacionada a través del Coeficiente de Distribución denominado también Constante de Reparto, definido como la relación de las concentraciones de un soluto i en cada una de las fases, m y n como:

$$K_i = \frac{C_i^{m-n}}{C_i^{n-m}} \quad 4.7$$

Este constante no es igual a 1 porque el sistema posee dos fases de distinta naturaleza, en las que el coeficiente de actividad es diferente. Así, si recordamos la definición de actividad y coeficiente de actividad de la especie i :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad y \quad \gamma_i = \frac{a_i}{X_i}$$

De dónde:

$$f_i = a_i \cdot f_i^0 = X_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^0$$

En el equilibrio:

$$\mu_i^m = \mu_i^n \quad y \quad f_i^m = f_i^n$$

Por lo tanto:

$$X_i^m \cdot \gamma_i^m \cdot f_i^0 = X_i^n \cdot \gamma_i^n \cdot f_i^0$$

De dónde:

$$\frac{X_i^m}{X_i^n} = \frac{\gamma_i^n}{\gamma_i^m} = K_i$$

Con lo cual puede demostrarse que, al ser los coeficientes de actividad diferentes, también lo serán las fracciones molares y por ende la constante de reparto será diferente a 1. Lo mismo ocurre si expresamos la composición en concentraciones, en lugar de usar las fracciones molares.

Para el flujo de calor, el perfil de temperatura es continuo, a diferencia de lo que ocurre con las concentraciones. Esto es porque la condición de equilibrio establece que:

$$T^{m-n} = T^{n-m} \quad 4.8$$

Además de la concentración poseen discontinuidad en la interfase ΔH , ΔS y ΔG , en tanto que la temperatura es continua.

Coeficientes de Transferencia de Calor y Materia

Los coeficientes de transferencia dependen de la fluido-dinámica del sistema, de la geometría (a través de alguna longitud característica) y de las propiedades fisicoquímicas del mismo (difusividad, conductividad, viscosidad, temperatura, etc.).

En la mayoría de los casos prácticos, los coeficientes de transferencia se obtienen a partir de correlaciones empíricas más que de la solución rigurosa de las ecuaciones de cambio correspondientes. Así es como se determinó, mediante el análisis dimensional, o bien expresando el flujo hacia una interfase en forma adimensional la forma de estas correlaciones empíricas.

El mecanismo de transferencia de masa, depende de la dinámica del sistema en que se lleva a cabo. Así, hay dos modos de transferencia de masa:

- 1) **Molecular o difusión ordinaria:** La difusión molecular (o transporte molecular) puede definirse como la transferencia (o desplazamiento) de moléculas individuales a través de un fluido por medio de los desplazamientos individuales y desordenados de las moléculas, debido a una diferencia de concentraciones [1-2]. La difusión puede ocurrir en sistemas de fluidos estancados o en fluidos que se están moviendo.
- 2) **Convectiva:** La masa puede transferirse debido al movimiento global del fluido. Puede ocurrir que el movimiento se efectúe a través de un mecanismo de transferencia que involucra la convección natural o libre y la forzada. Esta última puede ocurrir en régimen laminar o turbulento.

Usualmente, ambos mecanismos (convección y difusión) actúan simultáneamente. Sin embargo, uno puede ser cuantitativamente dominante y por lo tanto, para el análisis de un problema en particular, es necesario considerar solo a dicho mecanismo.

Consideremos un ejemplo, en el que se añade una gota de tinta azul a una taza de agua. Las moléculas de la tinta se difundirán con lentitud en todas las partes del agua por difusión molecular. Para incrementar esta velocidad de mezclado de la tinta, se puede agitar el líquido por medios mecánicos, como una cuchara, con lo cual se verifica una transferencia convectiva y difusiva de masa [3].

Las distintas formas de transferencia de masa conducen a diversos tipos de flujos, que representan esquemáticamente en la Figura 4.2 [1].

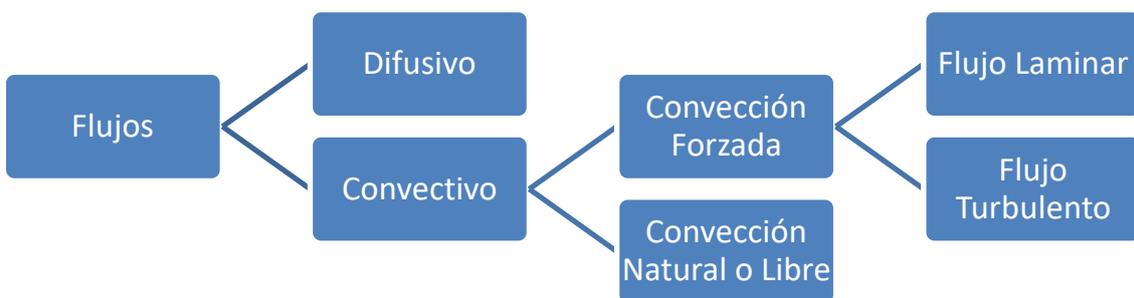


Figura 4.2: Clasificación de los flujos de acuerdo al tipo de transferencia de masa

La **convección** es el mecanismo de transferencia de calor/masa a través de un fluido con movimiento masivo de éste. En la convección existe movimiento del fluido a nivel

macroscópico entendiéndolo como nivel macroscópico el movimiento de volúmenes relativamente grandes del fluido.

La convección se clasifica en natural (o libre) y forzada. En la **convección forzada** se obliga al fluido a fluir mediante medios externos, por diferencia de presión producidas por un ventilador, una bomba, etc. [4].

El tipo de flujo que se presenta en el desplazamiento de un fluido por un canal cerrado de cualquier área de corte transversal depende de las condiciones existentes. Cuando la velocidad de flujo es baja su desplazamiento es uniforme. Sin embargo, cuando la velocidad es alta se observa una corriente inestable en la que se forman remolinos o pequeñas partículas de fluido que se mueven en todas direcciones y con gran diversidad de ángulos con respecto a la dirección normal del flujo.

El primer tipo de flujo a velocidades bajas, donde las capas de fluido parecen desplazarse unas sobre otras se llama **flujo laminar** y obedece a la Ley de viscosidad de Newton. En él el fluido fluye en líneas rectas paralelas. El segundo tipo de flujo a velocidades más altas, donde se forman remolinos que imparten al fluido una naturaleza fluctuante se llama **flujo turbulento**. La velocidad a la que se presenta el cambio de tipo de flujo se llama velocidad crítica.

La transición de flujo laminar a turbulento se encuentra en función de la velocidad, densidad y viscosidad del fluido y del diámetro del tubo. Estas variables se combinan en el número adimensional de Reynolds [1], que es una relación entre las fuerzas de inercia o cinéticas y las fuerzas viscosas de la corriente fluida:

$$Re = \frac{\rho \cdot v^2}{\frac{\mu \cdot v}{D}} = \frac{\rho \cdot v \cdot D}{\mu}$$

Dónde:

ρ : es la densidad del fluido.

D : es la longitud característica.

v : es la velocidad lineal del fluido.

μ : es la viscosidad del fluido.

La variable que caracteriza al Número de Reynolds es la velocidad y la velocidad depende de la presión. La fuerza impulsora es una diferencia de presión.

Para una tubería circular recta cuando el número de Reynolds es <2100 , el flujo es siempre laminar. Cuando $Re > 4000$ el flujo será turbulento, excepto en algunos casos especiales. En la región de transición entre estos dos valores el flujo podrá ser laminar o turbulento dependiendo de los detalles del sistema.

Para esferas sumergidas cuando $Re < 0.1$ el flujo es laminar y cuando $Re > 0.1$, el flujo será turbulento.

En la **convección natural** el movimiento del fluido es debido a causas naturales, como el efecto de flotación, el cual se manifiesta con la subida del fluido caliente y el descenso del fluido frío.

La convección natural sucede en el seno de un fluido que originalmente se encuentra estático, pero que empieza a moverse como consecuencia de la aparición de diferencias de temperatura (o de diferencias de concentración). Este movimiento se debe a cambios en las propiedades locales del fluido como función de la temperatura/concentración, cambios que modifican las fuerzas a las que está sometido. Puede suceder, por ejemplo, que el fluido se vuelva menos denso al aumentar la temperatura; cuando el

calentamiento no es uniforme, la densidad tampoco lo es y se rompe el equilibrio bajo la acción gravitatoria, con lo que el fluido empieza a circular.

Si consideramos un cristal de NaCl en contacto con agua, en las cercanías del cristal la concentración de la sal es mayor, por lo que es mayor su densidad, entonces el fluido desciende, ocasionando un movimiento circular (Figura 4.3 a)).

Consideremos ahora una pared a una temperatura T_1 , que se encuentra en contacto con aire, que está a una temperatura T inferior a T_1 . El fluido en contacto con la pared incrementa su temperatura, por lo tanto, disminuye su densidad y asciende hacia la superficie mientras que el fluido relativamente más frío de la superficie desciende. Este movimiento circulante permite un calentamiento más eficaz del fluido que el que habría si no se produjera y hubiera que contar solamente con la conducción (Figura 4.3 b)).

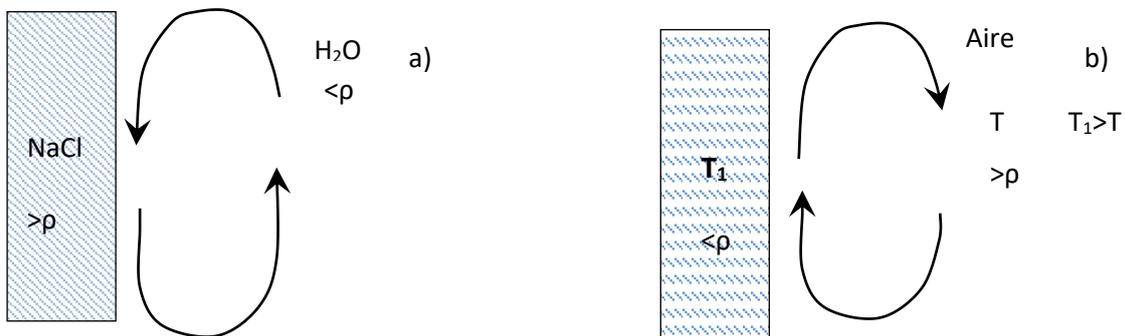


Figura 4.3: Convección natural provocada por una diferencia de concentración (a) o una diferencia de temperatura (b)

En ambos ejemplos se presentan movimientos del fluido por convección libre, con diferentes fuerzas impulsoras. En el primer caso, la fuerza impulsora es una diferencia de concentración, observándose una variación de la densidad por variación de la concentración. El coeficiente que tiene en cuenta esta variación es el coeficiente de dilatación:

$$\beta_i = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial X_i} \right)_T$$

En el segundo, la fuerza impulsora es una diferencia de temperatura, existiendo una variación de densidad por variación de la temperatura. Esta modificación se tiene en cuenta a través del coeficiente de dilatación térmica definido como:

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{X_i}$$

El número de Grashof es un indicativo del régimen de flujo en convección natural, equivalente al número de Reynolds en convección forzada. Representa la relación que existe entre las fuerzas de empuje (o flotación) y las fuerzas viscosas que actúan sobre el fluido. Se define como:

$$Gr = \frac{g \cdot L^3 \cdot \beta \cdot f}{\nu^2}$$

Dónde:

g es la aceleración de la gravedad.

L es la longitud característica.

β es el coeficiente de dilatación; representa la variación de la densidad de una sustancia con la temperatura o la variación de la densidad con la composición.

ν es la viscosidad cinemática.

$f = \Delta X$ (Diferencia de concentración) para transferencia de masa y ΔT (Diferencia de temperatura) para transferencia de energía.

En la Tabla 4.1 se plantea algunos de los números adimensionales usados para la determinación de los coeficientes de transferencia de materia y energía, explicitando su sentido físico y definición.

La determinación de los coeficientes de transferencia de masa (k_g) y calor (h) se realiza a partir de los números adimensionales Sh y Nu , definidos en la tabla.

Los mismos pueden a su vez ser determinados a partir de correlaciones. Para el caso de transferencia de materia, si existe convección forzada, se emplea una correlación que relaciona a Sh con Re , Sc y la longitud característica:

$$Sh = f(Re, Sc, L)$$

Por ejemplo, para la transferencia de masa desde gotas o partículas, de gran interés industrial, la correlación que se emplea es:

$$Sh = 2 + 0.6 * Re^{\frac{1}{2}} * Sc^{\frac{1}{3}} \quad \text{para } 0 < Re < 200$$

Tabla 4.1: Números adimensionales empleados para la determinación de coeficientes de transferencia de materia y energía. Adaptado de referencia [5]

Número Adimensional	Significado Físico	Definición	Tipo de transferencia
Reynolds	$Re = \frac{\text{Fuerzas de Inercia}}{\text{Fuerzas viscosas}}$ (Convección Forzada)	$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D}{\mu}$	Masa/Calor
Grashof	$Gr = \frac{\text{Fuerzas de Flotación}}{\text{Fuerzas viscosas}}$ (Convección Natural)	$Gr = \frac{g \cdot L^3 \cdot \beta \cdot f}{\nu^2}$	$f = \Delta X$ Masa $f = \Delta T$ Calor
Sherwood	Gradiente de concentración adimensional en la superficie.	$Sh = \frac{k_g \cdot L}{D_i}$	Masa

	$Sh = \frac{\text{Transf. masa convección}}{\text{Difusión}}$		
Schmidt	$Sc = \frac{\text{Transporte Viscoso}}{\text{Difusión de Masa}}$	$Sc = \frac{\nu}{D_i}$	Masa
Nusselt	Gradiente de temperatura adimensional en la superficie. $Nu = \frac{\text{Flujo Calor Convección}}{\text{Flujo Calor Conducción}}$	$Nu = \frac{h \cdot L}{k}$	Calor
Prandtl	$Pr = \frac{\text{Transporte Viscoso}}{\text{Transporte de calor}}$	$Pr = \frac{\mu \cdot Cp}{k}$	Calor

En el caso que existiese convección natural, la correlación empelada relaciona los siguientes números adimensionales:

$$Sh = f(Gr, Sc, L)$$

Las correlaciones que permiten tener en cuenta el efecto de la convección natural debida a diferencias de concentración son:

$$Sh = Sh_0 + 0.347 * (Re * Sc^{1/2})^{0.62}$$

$$Sh_0 = 2 + 0.569 * (Gr * Sc)^{0.25} \quad \text{para } (Gr \cdot Sc) < 10^8$$

$$Sh_0 = 2 + 0.0254 * (Gr * Sc)^{1/3} * Sc^{0.244} \quad \text{para } (Gr \cdot Sc) > 10^8$$

Para el cálculo de coeficientes de transferencia de calor, las correlaciones más usadas para sistemas fluido-partícula, en caso de existir convección forzada definen a Nu en función de Re , Pr y L :

$$Nu = f(Re, Pr, L)$$

$$Nu = 2 + 0.6 * Re^{\frac{1}{2}} * Pr^{\frac{1}{3}} \quad \text{régimen turbulento}$$

En tanto que, para convección libre:

$$Nu = f(Gr, Pr, L)$$

$$Nu = 2 + 0.6 * Gr^{\frac{1}{4}} * Pr^{\frac{1}{3}}$$

En las definiciones presentadas se emplearon las siguientes variables:

L: Dimensión característica (Diámetro de una esfera o diámetro equivalente para una partícula no esférica).

D: Diámetro de la esfera.

ρ : Densidad.

v: Velocidad lineal del fluido.

μ : Viscosidad

ν : Viscosidad cinemática (μ/ρ)

kg: Coeficiente de transferencia de masa.

D_i : Coeficiente de difusión de la especie i en la fase.

h: Coeficiente de transferencia de calor.

k: Conductividad térmica.

C_p : Capacidad calorífica específica.

Sistemas Heterogéneos de Flujo con Reacción Química

En este apartado se realiza un planteo general para un sistema heterogéneo con reacción química.

Consideramos un sistema que posee F fases con G interfaces permeables. Las ecuaciones de cambio para la materia (en función de las concentraciones) y para la energía (en función de temperatura), en cada fase son:

$$\frac{\partial C_i^f}{\partial t} = -\nabla \cdot (C_i^f v^f) + \nabla \cdot (D_i^f \nabla C_i^f) + R_i^f \quad 4.9$$

$$\frac{\partial T^f}{\partial t} = -v^f \cdot \nabla T^f + \frac{\nabla \cdot (k_f \nabla T^f)}{\rho^f \cdot C_p^f} + \frac{\sum_j (-\Delta H_j^f) r_j^f}{\rho^f \cdot C_p^f} \quad 4.10$$

$$R_i^f = \sum \alpha_{ij} r_j^f \quad 4.11$$

Con $i=1, 2, 3, \dots, I$ sustancias

$f=1, 2, 3, \dots, F$ fases

$j=1, 2, 3, \dots, J$ reacciones linealmente independientes

Así tendremos un total de I ecuaciones de cambio para la materia más 1 ecuación de cambio para la energía, por fase, de manera que el número total de ecuaciones de cambio para las F fases será:

$$(I + 1) \cdot F$$

Las ecuaciones de cambio expresan que la velocidad de acumulación de la propiedad extensiva (concentración/entalpía) es igual a la entrada neta de la propiedad extensiva por flujo convectivo, más la entrada neta de la propiedad extensiva por flujo difusivo, más la generación neta de la propiedad extensiva.

Las condiciones de contorno de las interfases son:

$$\phi_{is}^{m-n} = -\phi_{is}^{n-m}$$

S_C : Superficie transversal a la entrada y salida de flujos convectivos.

S_D : Superficie de la interfase m-n, a través de la cual se producen flujos difusivos.

S_{pared} : Superficie de la pared externa, permeable a los flujos de calor, pero no de materia.

De modo que la integral (1) estará referida a las superficies S_C , dado que no existen flujos convectivos a través de S_D y S_{pared} . La integral (2) estará referida a la superficie S_D , dado que no existen flujos difusivos a través de S_C y S_{pared} .

$$0 = - \int_{S_C} (C_i^m v^m) dS + \int_{S_D} (D_i^m \nabla C_i^m) dS + \int_V R_i^m dV^m$$

$$0 = \Delta(C_i^m v^m) \cdot S]_{Salida}^{Entrada} + (D_i^m \nabla C_i^m) \cdot S]_{m-n} + \int R_i^m dV^m$$

Si los flujos pueden determinarse en función de las propiedades de la fase m, evaluados en la interfase, el problema se reducirá a resolver la ecuación de una sola fase, no obstante ser el sistema heterogéneo, es decir formado por más de una fase.

Siguiendo este procedimiento y aplicando los modelos típicos de cada caso, las ecuaciones son aplicables a los diversos sistemas heterogéneos.

Análisis de los distintos casos

En este capítulo analizaremos los siguientes casos:

1. Transferencia de materia sin reacción química en sistemas Fluido-Fluido.
2. Transferencia de materia con reacción química en sistemas Fluido-Sólido Reactivo.
3. Modelo del Símil Homogéneo del Sólido Poroso, aplicables a los sistemas Fluido-Sólido Poroso, con sólido catalítico o reactivo.
4. Transferencia de materia con reacción química en sistemas Fluido-Sólido Reactivo, que poseen una capa de cenizas porosa.
5. Sistemas Heterogéneos no isotérmicos: Conductividad térmica efectiva.
6. Transferencia de masa con reacción química en sistemas Fluido-Fluido, conformados por dos líquidos inmiscibles o un gas y un líquido.

1. Transferencia de materia sin reacción química en sistemas Fluido-Fluido.

Podemos calcular el flujo en función del coeficiente de transferencia del lado del gas y del lado del líquido como:

$$\phi_{1s} = k_g(\bar{C}_{1g} - C_{1g \text{ int}}) = k_l(C_{1l \text{ int}} - \bar{C}_{1l})$$

Asimismo, las concentraciones en la interfase del lado del gas y del líquido están relacionadas según la constante de equilibrio (Ley de Reparto o Coeficiente de Distribución) de la siguiente manera:

$$K = \frac{C_{1l \text{ int}}}{C_{1g \text{ int}}}$$

En la Figura 4.5 $C_{1l \text{ int}}$ es la concentración en la fase líquida que está en equilibrio con una concentración $C_{1g \text{ int}}$ en la fase gaseosa.

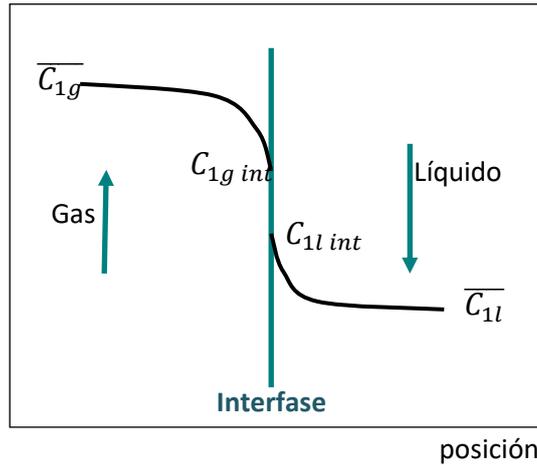


Figura 4.5: Representación esquemática del perfil de concentración de C_1 en un sistema heterogéneo gas – líquido, sin reacción química

Las concentraciones de interfase no pueden determinarse experimentalmente en el sistema en flujo, por lo tanto, resolveremos las ecuaciones anteriores eliminando estas dos incógnitas:

$$k_g \left(\bar{C}_{1g} - \frac{C_{1l \text{ int}}}{K} \right) = k_l (C_{1l \text{ int}} - \bar{C}_{1l})$$

$$C_{1l \text{ int}} \left(k_l + \frac{k_g}{K} \right) = k_g \bar{C}_{1g} + k_l \bar{C}_{1l}$$

$$C_{1l \text{ int}} = \frac{k_g \bar{C}_{1g} + k_l \bar{C}_{1l}}{\left(k_l + \frac{k_g}{K} \right)}$$

$$\phi_{1s} = k_l \left[\frac{k_g \bar{C}_{1g} + k_l \bar{C}_{1l}}{\left(k_l + \frac{k_g}{K} \right)} - \bar{C}_{1l} \right]$$

$$\phi_{1s} = \frac{k_l}{\left(k_l + \frac{k_g}{K} \right)} \left[k_g \bar{C}_{1g} + k_l \bar{C}_{1l} - k_l \bar{C}_{1l} - \frac{k_g}{K} \bar{C}_{1l} \right]$$

$$\phi_{1s} = \frac{k_l}{\left(k_l + \frac{k_g}{K} \right)} \left[k_g \bar{C}_{1g} - \frac{k_g}{K} \bar{C}_{1l} \right]$$

$$\phi_{1s} = \frac{k_l k_g}{\left(k_l + \frac{k_g}{K} \right)} \left[\bar{C}_{1g} - \frac{1}{K} \bar{C}_{1l} \right]$$

$$\phi_{1s} = K_G \left[\bar{C}_{1g} - \frac{\bar{C}_{1l}}{K} \right]$$

4.12

Con K_G igual al coeficiente de transferencia Global:

$$K_G = \frac{k_l \cdot k_g}{\left(k_l + \frac{k_g}{K}\right)} \quad 4.13$$

La diferencia:

$$\left[\bar{C}_{1g} - \frac{\bar{C}_{1l}}{K}\right]$$

Es la fuerza impulsora del proceso.

El cociente $\frac{\bar{C}_{1l}}{K}$ tiene la característica de una concentración en fase gas. Sería la concentración en fase gaseosa en equilibrio con \bar{C}_{1l} , que en realidad no se encuentra en equilibrio sino la fuerza impulsora sería nula.

2. Transferencia de materia con reacción química en sistemas Fluido-Sólido Reactivo.

Consideremos un caso con reacción química donde una especie reactiva A en fase fluida reacciona con un sólido reactivo B.

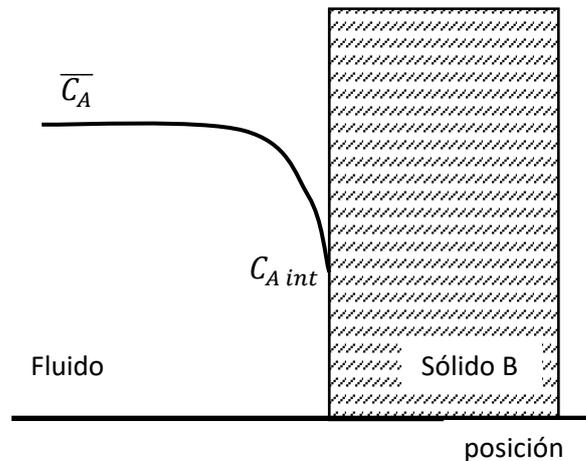


Figura 4.6: Representación esquemática del perfil de concentración de C_A en un sistema heterogéneo gas – sólido, con reacción química

En este caso es conveniente definir la velocidad de reacción por unidad de superficie de interfase sólido-fluido. Si la reacción es de primer orden:

$$r_{A \text{ int}} = k \cdot C_{A \text{ int}}$$

Dónde:

$r_{A \text{ int}}$: Es la velocidad de reacción de A en la superficie del sólido medida en $\left(\frac{\text{mol A}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}\right)$.

k : Constante cinética en $\left(\frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}\right)$.

$C_{A \text{ int}}$: Concentración de A en la interfase en $\left(\frac{\text{mol A}}{m_f^3}\right)$.

f : Fluido

s : Sólido

El consumo de A en la interfase debe ser compensado por el transporte desde el seno de la fase fluida. Expresando este último en función del coeficiente de transferencia y de la fuerza impulsora:

$$\phi_{As} = k_g(\bar{C}_A - C_{A \text{ int}})$$

Dónde:

ϕ_{As} : Se expresa en $\left(\frac{\text{mol A}}{m_s^2 \cdot s}\right)$.

k_g : Se expresa en $\left(\frac{m_f^3}{m_s^2 \cdot s}\right)$.

En estado estacionario, el flujo que llega a la superficie debe ser igual a lo que reacciona, con lo cual podemos eliminar $C_{A \text{ int}}$, que no puede medirse experimentalmente.

$$r_{A \text{ int}} = \phi_{As}$$

$$k \cdot C_{A \text{ int}} = k_g(\bar{C}_A - C_{A \text{ int}})$$

$$C_{A \text{ int}} = \frac{k_g \bar{C}_A}{k + k_g}$$

$$\phi_{As} = \frac{k \cdot k_g}{k + k_g} \cdot \bar{C}_A = \frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{1}{k_g}} \cdot \bar{C}_A$$

$$\phi_{As} = k_0 \cdot \bar{C}_A \quad 4.14$$

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k_g} \quad 4.15$$

k_0 : es el coeficiente global que toma en cuenta la transferencia de materia y la reacción química.

En este caso podemos analizar dos situaciones límite:

1) Cuando la etapa de transferencia de materia posee una velocidad mucho mayor que la reacción superficial, o sea:

$$k_g > k$$

Lo que significa que $(\bar{C}_A - C_{A \text{ int}}) \approx 0$ y $\bar{C}_A \approx C_{A \text{ int}}$ (Concentración en la interfase igual a la del seno del fluido y de acuerdo a las ecuaciones anteriores:

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k} \quad y \quad \phi_{As} = k \cdot \bar{C}_A$$

La velocidad de reacción observada corresponde a la reacción química. Este caso se denomina de **“Control Químico”** o control por reacción química (Fig. 4.7 a)).

II) El otro límite corresponde a la reacción prácticamente instantánea, o sea:

$$k > k_g$$

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_g}$$

Si la reacción es irreversible:

$$C_{A \text{ int}} \approx 0$$

Ya que ni bien el reactivo llega a la interfase se consume inmediatamente y:

$$\phi_{As} = k_g \cdot \bar{C}_A$$

La velocidad de reacción observada corresponde a la etapa de transporte de materia en la fase fluida y no a la reacción química. El caso se denomina de **“Control Difusional”** (Fig. 4.7 b)).

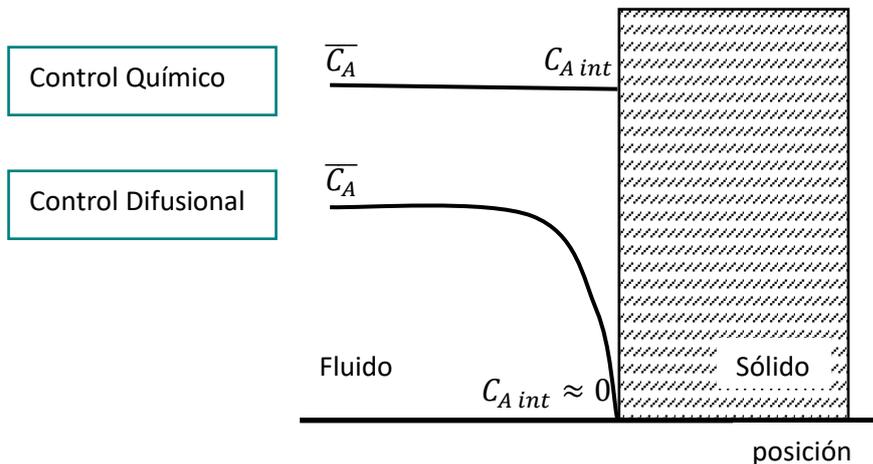


Figura 4.7: Perfil de concentración de C_A en un sistema gas – sólido, con reacción química: a) Control químico y b) Control difusivo

3. Modelo del Símil Homogéneo del Sólido Poroso

Analicemos el caso de un sistema heterogéneo donde está involucrado un sólido poroso, ya sea catalítico o reactivo, rodeado por una fase fluida.

Un sólido poroso es en sí mismo un sistema heterogéneo. Sin embargo, basado en el hecho que la estructura porosa es generalmente microscópica, se acostumbra considerarlo como un elemento homogéneo haciendo uso del Modelo del Símil Homogéneo del Sólido Poroso [2].

La homogeneidad o heterogeneidad de un sistema es función de las escalas relativas del observador y la escala de las regiones homogéneas que constituyen el sistema heterogéneo. Es decir que, para el planteo de las ecuaciones de cambio en un elemento de volumen del sólido poroso, el mismo deberá ser suficientemente pequeño como para considerarlo diferencial con respecto al volumen total de la pastilla, pero suficientemente grande como para considerar que dentro de él los poros forman una estructura microscópica indistinguible.

Para poder aplicar este modelo se deberán tener en cuenta algunos factores, de lo contrario los errores podrían ser considerables. Entre los factores a tenerse en cuenta podemos mencionar a las propiedades de transporte efectivas, difusividad efectiva y conductividad térmica efectiva, que surgen de realizar correcciones a la difusividad y conductividad térmica en un medio homogéneo. Si el sistema es isotérmico se trabaja solo con el primer factor señalado.

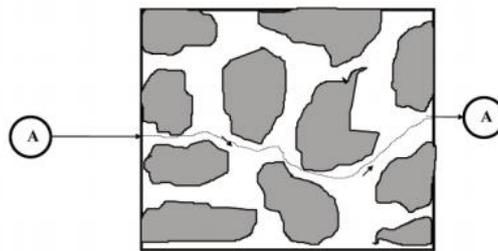


Figura 4.9: Sección transversal de un sólido poroso. Tomado de referencia [2]
En gris, fase sólida. A, molécula que difunde

En la figura se representa esquemáticamente la difusión de una especie en fase fluida en un medio poroso. Se evidencia la influencia de los siguientes factores en el modelo:

1. No toda el área de la sección transversal perpendicular al flujo es útil para la transferencia ya que el área ocupada por el sólido no está disponible para la difusión. El factor que mide este efecto es igual a la fracción de la sección transversal ocupada por los poros y recibe el nombre de porosidad ϵ del sólido. Si bien ϵ es una relación de volúmenes, lo aplicamos como una relación de superficies (Principio Estereométrico):

$$\epsilon = \frac{V_{poros}}{V_{total}} = \frac{m_{fluido}^2}{m_{pastilla}^2}$$

ϵ varía entre 0 y 1.

2. El camino de difusión no sigue una línea recta, como en la difusión unidimensional en un medio homogéneo, sino que es tortuoso y esta tortuosidad τ dependerá de la estructura del sólido:

$$\tau = \frac{\text{longitud en m de fluido}}{\text{longitud en m de pastilla}} = \frac{m_f}{m_p}$$

τ posee un valor mayor que 1.

3. La sección transversal de los poros no es uniforme, puede poseer ensanchamientos y estrangulamientos, lo cual se mide con el factor de constricción σ . El cociente entre la tortuosidad y el factor de constricción es generalmente mayor que 1 y para muchos catalizadores varía entre 2 y 5. Dado que no es posible determinar experimentalmente ambos factores por separado se determina el cociente de los mismos:

$$\tau' = \frac{\tau}{\sigma}$$

De manera que la difusividad efectiva será [2]:

$$D_{ef.A} = \frac{D_A \cdot \varepsilon}{\tau'} \quad 4.16$$

Por otra parte, la difusión de la sustancia A a través de los poros de un sólido poroso se lleva a cabo según alguno de los siguientes mecanismos más importantes: Difusión molecular, Difusión Knudsen o un mecanismo intermedio entre ambos.

- a) Difusión molecular:** A presiones elevadas o cuando los sólidos poseen poros de gran diámetro, es decir, cuando el camino libre medio de las moléculas es menor que el diámetro de los poros, los choques entre las moléculas serán mucho más frecuentes que con las paredes del poro [2]. La difusión será independiente del diámetro del poro y será del tipo molecular. En un sistema reaccionante estarán presente por lo menos dos sustancias, en ese caso la expresión del coeficiente de difusión binaria es:

$$D_{M1,2} = \frac{0.001858 * T^{\frac{3}{2}} * \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2}\right)^{1/2}}{P * \sigma_{1,2}^2 * \Omega_D}$$

Dónde:

T: Temperatura

M_1 y M_2 : Pesos Moleculares

$\sigma_{1,2}$: Diámetro medio de choque

P: Presión

Ω_D : Función de los parámetros de Lenard – Jones.

- b) Difusión Knudsen:** Por otra parte, cuando los poros son suficientemente pequeños y la presión relativamente baja, de manera que el camino libre medio de las moléculas que difunden es igual o mayor que el diámetro del poro, la Ley de difusión molecular no es más aplicable y el mecanismo de transporte es ahora la difusión Knudsen [2]. En este mecanismo, los choques entre las moléculas del fluido y la pared del poro

serán más frecuentes que entre ellas. La teoría de la difusión Knudsen para el caso de poros cilíndricos de radio r , se basa en la teoría cinética de los gases y es proporcional a la velocidad media de las moléculas $\langle v \rangle$ y al radio medio de poros $\langle r \rangle$ según:

$$D_K = \frac{2}{3} \cdot \langle r \rangle \cdot \langle v \rangle = \frac{2}{3} \cdot \langle r \rangle \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_i}}$$

Dónde M_i es el peso molecular de la sustancia i que difunde, R la constante universal de los gases ideales y T la temperatura absoluta.

La difusión Knudsen es exclusiva de sistemas gaseosos.

c) Mecanismo de difusión intermedio: Si la característica del sistema poroso es tal que el camino libre medio está próximo al diámetro de los poros, deberemos utilizar un coeficiente de difusión que es intermedio entre ambos casos. Como el proceso ocurre en serie, las inversas de las difusividades, que son las resistencias a la difusión se suman, así:

$$\frac{1}{D_A} = \frac{1}{D_{A,M}} + \frac{1}{D_{A,K}}$$

Dónde D_A es el coeficiente de difusión intermedio.

De manera que la difusividad D_A que figura en el cálculo de la difusividad efectiva podrá ser molecular, Knudsen o un promedio de ambas según sea la estructura porosa del material (radio medio de poros) y las condiciones de trabajo (presión, temperatura y por ende camino libre medio).

Analizando dimensionalmente la difusividad efectiva observamos que:

$$D_{ef.A} = \frac{D_A \cdot \epsilon}{\tau}$$

$$D_{ef.A} = \frac{D_A \cdot \epsilon}{\tau} [=] \frac{m_f^2}{s} \cdot \frac{m_f^2}{m_{pastilla}^2} \cdot \frac{m_{pastilla}}{m_f} [=] \frac{m_f^3}{m_{pastilla} \cdot s}$$

De manera que la densidad de flujo en el sólido poroso la calculamos como:

$$\phi_{As} = D_{ef.A} \cdot \frac{dC_A}{dx} = \frac{m_f^3}{m_{pastilla} \cdot s} \cdot \frac{mol A}{m_f^3 \cdot m_{pastilla}} [=] \frac{mol A}{m_{pastilla}^2 \cdot s}$$

4. Transferencia de materia con reacción química en sistemas Fluido-Sólido Reactivo, que poseen una capa de cenizas porosa.

En este caso un reactivo en fase fluida A reacciona con un sólido reactivo B, que forma una capa de cenizas (sólido poroso) que lo rodea, según el siguiente esquema:

Si la reacción es de primer orden:

$$r_{Ai} = k_r \cdot C_{Ai} [=] \frac{\text{mol } A}{\text{m}^2_{\text{pastilla}} \cdot \text{s}}$$

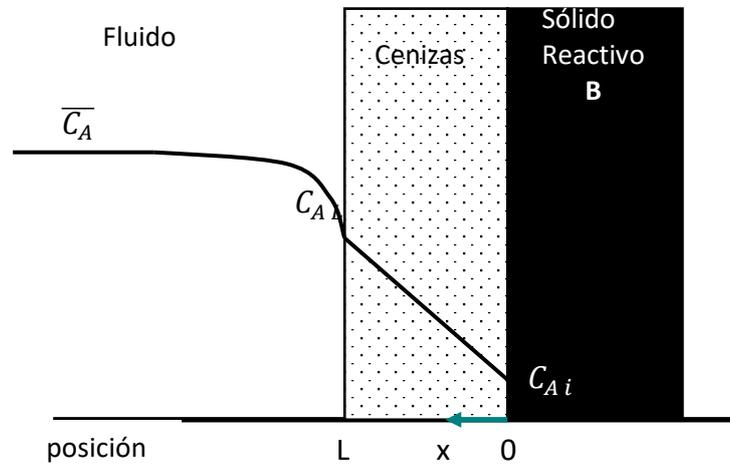


Figura 4.10: Perfil de concentración de C_A en un sistema fluido – cenizas – sólido reactivo, con reacción química

En la zona de cenizas podemos aplicar el modelo del Símil Homogéneo del Sólido Poroso y dado que en esa zona no existen flujos convectivos ni reacción química, en estado estacionario, la ecuación de Balance de Materia será:

$$\nabla \cdot \phi_{As} = 0$$

$$D_{ef.A} \cdot \frac{d^2 C_A}{dx^2} = 0$$

Con las siguientes condiciones de contorno:

$$\text{En } x = 0, \quad C_A = C_{Ai} \quad \text{y} \quad \text{en } x = L, \quad C_A = C_{AL}$$

Integrando:

$$\frac{dC_A}{dx} = e_1 \quad \text{y} \quad C_A = e_1 \cdot x + e_2$$

Aplicando las condiciones de contorno:

$$\text{En } x = 0, \quad C_{Ai} = e_2$$

$$\begin{aligned} \text{En } x = L, \quad C_{AL} &= e_1 \cdot L + C_{Ai} \\ e_1 &= \frac{C_{AL} - C_{Ai}}{L} \end{aligned}$$

Es decir, que en la zona comprendida entre $0 < x < L$:

$$C_A = \frac{C_{AL} - C_{Ai}}{L} \cdot x + C_{Ai}$$

El flujo por unidad de superficie es:

$$\phi_{As} = D_{ef.A} \cdot \left. \frac{dC_A}{dx} \right]_{x=0} = D_{ef.A} \cdot \frac{C_{AL} - C_{Ai}}{L} = D_{ef.A} \cdot \left. \frac{dC_A}{dx} \right]_{x=L}$$

El flujo desde el seno de la fase fluida es:

$$\phi_{As} = k_g \cdot (\bar{C}_A - C_{AL})$$

En estado estacionario, los flujos y el consumo por reacción deben ser iguales:

$$k_g \cdot (\bar{C}_A - C_{AL}) = D_{ef.A} \cdot \frac{C_{AL} - C_{Ai}}{L} = k_r \cdot C_{Ai}$$

O sea, tenemos dos ecuaciones que nos permiten obtener las dos incógnitas, C_{AL} y C_{Ai} , dado que es imposible medir estas concentraciones experimentalmente. La única concentración medible es \bar{C}_A .

Como:

$$D_{ef.A} \cdot \frac{C_{AL} - C_{Ai}}{L} = k_r \cdot C_{Ai}$$

$$D_{ef.A} \cdot \frac{C_{AL}}{L} = k_r \cdot C_{Ai} + D_{ef.A} \cdot \frac{C_{Ai}}{L}$$

$$C_{Ai} = \frac{D_{ef.A} \cdot \frac{C_{AL}}{L}}{k_r + \frac{D_{ef.A}}{L}} = \frac{D_{ef.A} \cdot C_{AL}}{k_r \cdot L + D_{ef.A}} = \frac{C_{AL}}{\frac{k_r \cdot L}{D_{ef.A}} + 1}$$

$$k_g \cdot (\bar{C}_A - C_{AL}) = k_r \cdot C_{Ai} = k_r \cdot \frac{C_{AL}}{\frac{k_r \cdot L}{D_{ef.A}} + 1}$$

$$k_g \cdot \bar{C}_A = C_{AL} \cdot \frac{k_r}{\frac{k_r \cdot L}{D_{ef.A}} + 1} + k_g \cdot C_{AL} = C_{AL} \cdot \left(\frac{k_r}{\frac{k_r \cdot L}{D_{ef.A}} + 1} + k_g \right)$$

$$C_{AL} = \frac{k_g \cdot \bar{C}_A}{\left(\frac{k_r}{\frac{k_r \cdot L}{D_{ef.A}} + 1} + k_g \right)}$$

$$C_{AL} = \frac{k_g \cdot \bar{C}_A \cdot \left(\frac{k_r \cdot L}{D_{ef.A}} + 1 \right)}{\left(k_r + k_g \cdot \left(\frac{k_r \cdot L}{D_{ef.A}} + 1 \right) \right)}$$

$$\Phi_{As} = k_g \cdot (\bar{C}_A - C_{AL}) = k_g \cdot \left[\bar{C}_A - \frac{k_g \cdot \bar{C}_A \cdot \left(\frac{k_r \cdot L}{D_{ef.A}} + 1 \right)}{\left(k_r + k_g \cdot \left(\frac{k_r \cdot L}{D_{ef.A}} + 1 \right) \right)} \right]$$

$$\Phi_{As} = k_g \cdot \left[\frac{\bar{C}_A \cdot k_r + \bar{C}_A \cdot \left(k_g \cdot \left(\frac{k_r \cdot L}{D_{ef.A}} + 1 \right) \right) - k_g \cdot \bar{C}_A \cdot \left(\frac{k_r \cdot L}{D_{ef.A}} + 1 \right)}{\left(k_r + k_g \cdot \left(\frac{k_r \cdot L}{D_{ef.A}} + 1 \right) \right)} \right]$$

$$\Phi_{As} = k_g \left[\frac{\bar{C}_A \cdot k_r}{\left(k_r + k_g \cdot \left(\frac{k_r \cdot L}{D_{ef.A}} + 1 \right) \right)} \right] = \frac{k_r \cdot \bar{C}_A}{\left(\frac{k_r}{k_g} + \frac{k_r \cdot L}{D_{ef.A}} + 1 \right)} = k_0 \cdot \bar{C}_A \quad 4.17$$

$$k_0 = \frac{k_r}{\left(\frac{k_r}{k_g} + \frac{k_r \cdot L}{D_{ef.A}} + 1 \right)} = \frac{1}{\left(\frac{1}{k_g} + \frac{L}{D_{ef.A}} + \frac{1}{k_r} \right)}$$

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_g} + \frac{L}{D_{ef.A}} + \frac{1}{k_r} \quad 4.18$$

Dónde:

k_0 : Coeficiente global de transferencia y reacción.

$\left(\frac{1}{k_g} \right)$: Resistencia a la transferencia de materia en la película.

$\left(\frac{L}{D_{ef.A}} \right)$: Resistencia a la difusión en la zona de cenizas.

$\left(\frac{1}{k_r} \right)$: Resistencia a la reacción química.

Analicemos los distintos casos posibles:

1) $k_r \gg k_g$ y $k_r \gg D_{ef.A}$

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_g} + \frac{L}{D_{ef.A}}$$

$$\Phi_{As} = \frac{\bar{C}_A}{\left(\frac{1}{k_g} + \frac{L}{D_{ef.A}} \right)}$$

Existe Control Difusivo interno más externo.

Ahora si $k_g \gg D_{efA}$, entonces:

$$\phi_{As} = \frac{D_{efA}}{L} \cdot \bar{C}_A$$

En este caso existe control difusivo interno en la zona de cenizas. La inversa no es posible físicamente por lo que vimos en el análisis de la difusividad efectiva, es decir que la difusividad efectiva es siempre menor que la molecular.

II) Si $k_g \gg k_r$ y $D_{efA} \gg k_r$, entonces:

$$\phi_{As} = k_r \cdot \bar{C}_A$$

Existe Control Químico, la velocidad de reacción es lenta con relación al flujo difusivo y pelicular.

5. Sistemas Heterogéneos no isotérmicos: Conductividad térmica efectiva.

Cuando el sistema heterogéneo es no isotérmico, debemos resolver conjuntamente el Balance de Materia y de Energía. Para la aplicación del Modelo del Símil Homogéneo del Sólido Poroso, definimos una conductividad térmica efectiva de la misma manera que habíamos definido la difusividad efectiva.

La conducción de calor a través de sólidos catalíticos porosos o reactivos, se lleva a cabo por una variedad de mecanismos. Tanto el sólido como la fase fluida son continuos en el material poroso, por lo tanto, la conductividad térmica puede ser modelada como dos caminos de conducción en paralelo con transferencia de calor entre ambos. El tipo de modelo variará con la geometría propuesta, pero es evidente que la conductividad térmica efectiva estará determinada fundamentalmente por la fase de mayor conductividad, en este caso la fase sólida [2].

En el caso de los catalizadores, las conductividades efectivas determinadas experimentalmente caen en un estrecho rango, que se encuentran en el orden de $5 \cdot 10^{-4}$ a $10 \cdot 10^{-4}$ cal/cm.s.K.

Los sólidos que al reaccionar generan un producto sólido poroso, presentan en la capa de cenizas, con una conductividad mucho menor que la del sólido reactivo original. En estos casos, al ocurrir los fenómenos en paralelo, la conductividad efectiva puede estimarse como la suma de las conductividades de ambas fases:

$$k_{ef} = k_s(1 - \epsilon) + k_f \cdot \epsilon \quad 4.19$$

Dónde:

k_s : Conductividad térmica del sólido.

k_f : Conductividad térmica del fluido.

ϵ : Porosidad.

Dado que la conductividad térmica de la fase fluida es despreciable:

$$k_{ef} \approx k_s(1 - \epsilon)$$

Una relación semi-empírica que da resultados satisfactorios es la siguiente:

$$k_{ef} = k_s \cdot \left[\frac{(1 - \varepsilon)}{(1 + 0.5 * \varepsilon)} \right]$$

Otras relaciones pueden ser consultadas en el libro “Conceptos Básicos sobre los Fenómenos de Transporte y Transformación en Catálisis Heterogénea” de E. E. Gonzo [2].

6. Transferencia de masa con reacción química en sistemas Fluido-Fluido.

Otro de los sistemas heterogéneos que suelen encontrarse en la industria son los constituidos por dos fases fluidas (dos líquidos inmiscibles o un gas y un líquido), en una de las cuales ocurre reacción química entre reactivos contenidos en ella y uno o más que provienen de la otra fase. La absorción de un componente en una mezcla gaseosa mediante un líquido que no solo lo disuelve sino lo consume por reacción con alguna sustancia disuelta en él es un ejemplo típico de estos sistemas.

La reacción química simultáneamente a la disolución y difusión del reactivo produce, indudablemente un aumento de la velocidad de transferencia ya que mantiene siempre baja la concentración del reactivo que viene de la otra fase. La situación que se presenta en una absorción con reacción química suele considerarse como una absorción acelerada por efecto de la reacción química, pero la misma situación podría ser considerada como una reacción química retardada por efectos difusivos.

Los modelos más conocidos para el tratamiento de estos temas son:

- Modelo de la Película
- Modelo de la Penetración
- Modelo de la Renovación de Superficie

El primer modelo mencionado será desarrollado en el Capítulo 6.

BIBLIOGRAFÍA

1. Ch. J. Geankoplis; “*Procesos de Transporte y Principios de Procesos de Separación*”. 4ª ed., Grupo Editorial Patria, México, (2006).
2. E. E. Gonzo; “*Conceptos Básicos sobre los Fenómenos de Transporte y Transformación en Catálisis Heterogénea*”, EUNSA Editorial de la Universidad Nacional de Salta, Salta-Argentina (2010).
3. Roque Masciarelli, Silvia Stancich, Fernando Stoppani, “*Transferencia de Masa*”, Universidad tecnológica Nacional, Facultad Regional Rosario, Cátedra Ingeniería de las Reacciones Químicas, (2012).
4. <https://es.scribd.com/doc/93947355/La-conveccion-se-clasifica-en-natural-y-forzada>
5. Leandro Voisin A., “*Fenómenos de Transporte en Metalurgia Extractiva*”, Universidad de Chile.
<https://es.scribd.com/document/327148445/FTM-Clase-21-Transporte-de-Masa-4>



The background of the page features a graph with two curves, C_A and C_B , plotted against a horizontal axis. The C_A curve starts at a high value on the left and decreases towards the right. The C_B curve starts at zero on the left, rises to a peak, and then decreases. A vertical dashed red line is drawn from the peak of the C_B curve down to the horizontal axis, where it is labeled t_{max} . The graph is partially obscured by the text and decorative elements.

CAPÍTULO 5

SISTEMAS

HETEROGÉNEOS

SÓLIDO- FLUIDO

PARTE A

SÓLIDO CATALÍTICO

- FLUIDO

SISTEMAS SÓLIDO CATALÍTICO – FLUIDO

INTRODUCCIÓN

La catálisis por sólidos o catálisis heterogénea es de gran importancia. Se estima que el 90% de todos los productos químicos producidos comercialmente involucran catalizadores en alguna etapa del proceso de su fabricación. Más del 99% de la producción mundial de combustibles ocurre a través del craqueo catalítico de fracciones del petróleo y de otras reacciones catalíticas. En tanto que, más del 90% de los procesos industriales nuevos son catalíticos.

En la Tabla 5.1 se presentan algunos procesos catalíticos de importancia a nivel industrial y el catalizador que típicamente se emplea en el procedimiento.

Tabla 5.1: Procesos catalíticos de interés. Tomada de referencia [1]

Reactivos	Productos	Catalizador típico
Crudo de petróleo	Combustibles	Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Pt/Al ₂ O ₃ Metal/Zeolita
SO ₂ , O ₂	Ácido Sulfúrico	V ₂ O ₅
N ₂ , H ₂	Amoníaco	Fe
NH ₃ , O ₂	Ácido Nítrico	Pt-Rh
CO, H ₂	Metanol	Cu/ZnO
C ₂ H ₄	Polietileno	Ag Cr/SiO ₂
CH ₃ OH, O ₂	Formaldehido	Fe-Mo
C ₃ H ₆ , NH ₃ , O ₂	Acrilonitrilo	Bi-Mo
o-Xileno, O ₂	Anhídrido Ftálico	V ₂ O ₅
n-Butano, O ₂	Anhídrido Maleico	V ₂ O ₅
Gases de escape de motores: NO _x , CO, Hidrocarburos	Gases depurados: CO ₂ , H ₂ O, N ₂	Pt-Rh-Pd/Al ₂ O ₃

Entre las principales características de un catalizador sólido debemos destacar el hecho de que este participa de la cinética de la reacción, pero no de la estequiometría de la misma dado que es una magnitud conservada. El catalizador sólido es poroso, de alta superficie específica y se encuentra inmerso en el seno de la fase fluida, por donde

circulan reactivos y productos de la reacción constituyendo un sistema heterogéneo (Figura 5.1) [2].

En las reacciones catalíticas heterogéneas, tanto los reactivos como los productos de las reacciones que se llevan a cabo deben superar una serie de etapas de transporte antes y después de producirse las etapas que caracterizan a la transformación (o reacción) química [3].

El poder cuantificar el efecto de cada una de las etapas previas y posteriores a la reacción química o verificar si las mismas introducen limitaciones importantes o no, es de fundamental importancia en la “Ingeniería de los Reactores Químicos”.

El proceso global que se lleva a cabo en un material catalítico poroso involucra la siguiente serie de etapas (Figura 5.2) [3]:

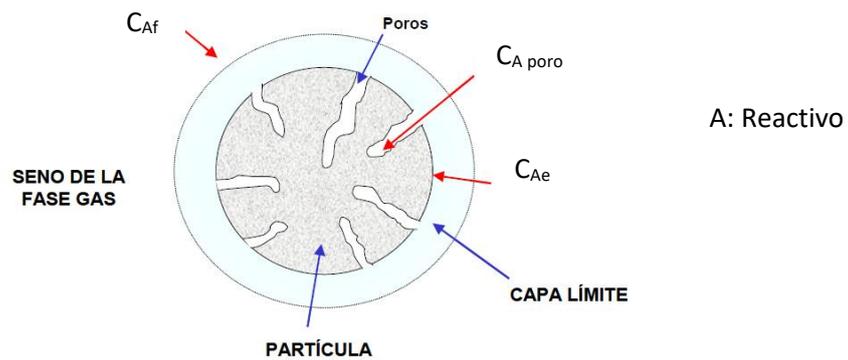


Figura 5.1: Representación esquemática de una partícula catalítica [2]

- 1) Difusión de los reactivos desde el seno de la fase fluida hasta la superficie externa de la pastilla catalítica.
- 2) Difusión de los reactivos en los poros del catalizador.
- 3) Adsorción de los reactivos.
- 4) Reacción Superficial.
- 5) Desorción de los productos.
- 6) Difusión de los productos en los poros hacia el exterior de la pastilla.
- 7) Difusión de los productos desde la superficie externa de la pastilla hacia el seno de la fase fluida que la rodea.

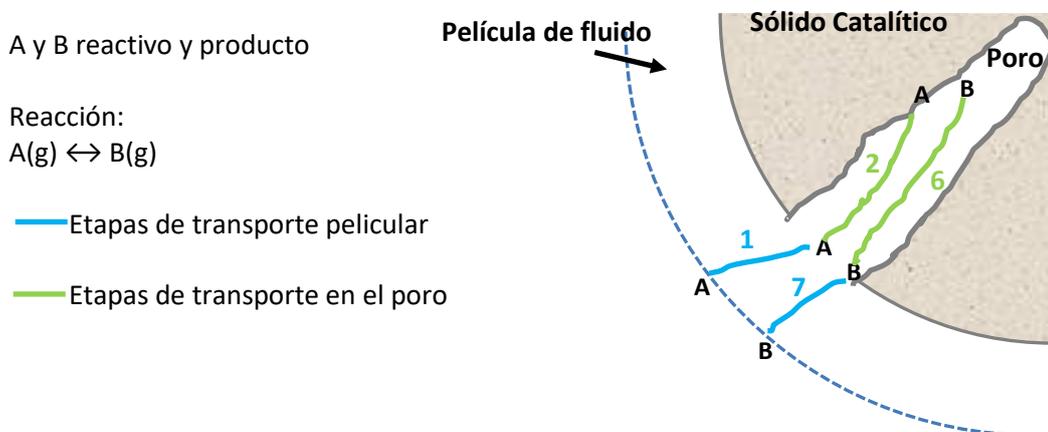


Figura 5.2: Representación esquemática de las etapas de transporte pelicular y en los poros

Las etapas 3, 4 y 5 corresponden a la transformación química y son tenidas en cuenta en la cinética de la reacción.

De las restantes podemos ver que ocurren dos procesos difusionales importantes en catálisis:

- a) Una transferencia de materia y energía desde el seno de la fase fluida y hacia el borde externo de la partícula catalítica (Etapa 1) y desde el borde externo de la partícula catalítica y hacia el seno de la fase fluida (Etapa 7).
- b) Un transporte de materia y energía por el interior del poro del sólido catalítico (Etapas 2 y 6).

El cálculo de los flujos en cada una de las etapas ya fue tratado en el capítulo 4 donde se planteó el modelo del Símil Homogéneo del Sólido Poroso.

PLANTEO DEL PROBLEMA

Consideremos una partícula de catalizador sumergida en un ambiente de composición constante, y bajo las siguientes condiciones:

- Estado estacionario
- La reacción ocurre sobre la superficie del sólido catalítico con una cinética $r_s=r(C_i, T)$, expresada en moles por unidad de superficie y por unidad de tiempo, es única y la dependencia con la temperatura aparece a través de grupos de la forma $\exp(-E/R.T)$.
- La superficie externa del sólido (S_x) es despreciable frente a la superficie interna o superficie específica (S_g).
- No hay flujos convectivos a través de la partícula catalítica.
- No existe control en la transferencia pelicular.

Ecuaciones de Cambio

Las ecuaciones de cambio para la materia, expresada en función de la concentración y para la energía, expresada en función de la temperatura son [3]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (C_i v) + \nabla \cdot (D_i \nabla C_i) + R_i \quad i = 1, 2, 3 \dots I \quad 5.1$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -v \cdot \nabla T + \frac{\nabla \cdot (k \nabla T)}{\rho \cdot C_p} + \frac{(-\Delta H_r) \cdot r}{\rho \cdot C_p} \quad 5.2$$

Las ecuaciones de cambio son ecuaciones diferenciales a derivadas parciales, que expresan el balance de una propiedad extensiva (concentración/entalpía) en un punto de una fase. Para conocer el cambio de la propiedad en toda la fase se debe integrar en el volumen de la misma.

A fin de poder utilizar las ecuaciones de cambio, que son válidas en una fase, se aplica el Modelo del Símil Homogéneo del Sólido Poroso, que supone al sistema heterogéneo que constituye la partícula catalítica (sólido catalítico con poros que contienen a la fase fluida) como si fuese homogéneo, reemplazando a la difusividad de la sustancia i y a la conductividad térmica k por los parámetros de transporte efectivos: difusividad efectiva de la sustancia i y conductividad térmica efectiva.

Por otra parte, debe tenerse en cuenta también la condición de estado estacionario y

el hecho de que no existen flujos convectivos a través de la partícula catalítica, con lo cual las ecuaciones aplicables al sistema resultan:

$$\nabla \cdot (D_{i\text{ef.}} \nabla C_i) + R_i = 0 \quad i = 1, 2, 3 \dots I$$

$$\nabla \cdot (k_{\text{ef.}} \nabla T) + (-\Delta H_r) \cdot r = 0$$

Dónde:

R_i [=] moles de i / (unidad de volumen de pastilla. unidad de tiempo)

r [=] moles / (unidad de volumen de pastilla. unidad de tiempo)

$$R_i = \alpha_i \cdot r$$

$$r \left(\frac{\text{mol}}{\text{Vol. t.}} \right) = r_s \left(\frac{\text{mol}}{\text{área. t.}} \right) \cdot S_g \left(\frac{\text{área}}{\text{g}} \right) \cdot \rho_p \left(\frac{\text{g}}{\text{Vol.}} \right)$$

Donde r_s es la velocidad de reacción superficial, S_g la superficie específica del catalizador y ρ_p la densidad de la pastilla.

Integración del sistema

Elijo la sustancia guía, a la cual designo con $i=1$, planteo la ecuación diferencial correspondiente al componente guía, de la cual despejo la velocidad de reacción:

$$\nabla \cdot (D_{1\text{ef.}} \nabla C_1) + \alpha_1 \cdot r = 0$$

$$r = -\nabla \cdot \left(\frac{D_{1\text{ef.}}}{\alpha_1} \nabla C_1 \right)$$

Reemplazo la expresión de la velocidad de reacción en el Balance de Materia para las i sustancias restantes y en el Balance de Energía:

$$\nabla \cdot \left(\frac{D_{i\text{ef.}}}{\alpha_i} \nabla C_i \right) - \nabla \cdot \left(\frac{D_{1\text{ef.}}}{\alpha_1} \nabla C_1 \right) = 0 \quad i = 2, 3 \dots I$$

$$\nabla \cdot \left(\frac{k_{\text{ef.}}}{(-\Delta H_r)} \nabla T \right) - \nabla \cdot \left(\frac{D_{1\text{ef.}}}{\alpha_1} \nabla C_1 \right) = 0$$

Para la integración de las ecuaciones es necesario plantear las condiciones de contorno para este sistema, para lo cual es preciso conocer los perfiles de concentración y temperatura en la pastilla catalítica que se muestran en la Figura 5.3.

Las condiciones de contorno para este sistema, según la figura son:

Sobre la superficie externa de la pastilla:

$$C_i = C_{ie} \quad y \quad T = T_e$$

Y en el centro de la pastilla (por simetría):

$$\nabla C_1 = 0 \quad y \quad \nabla T = 0$$

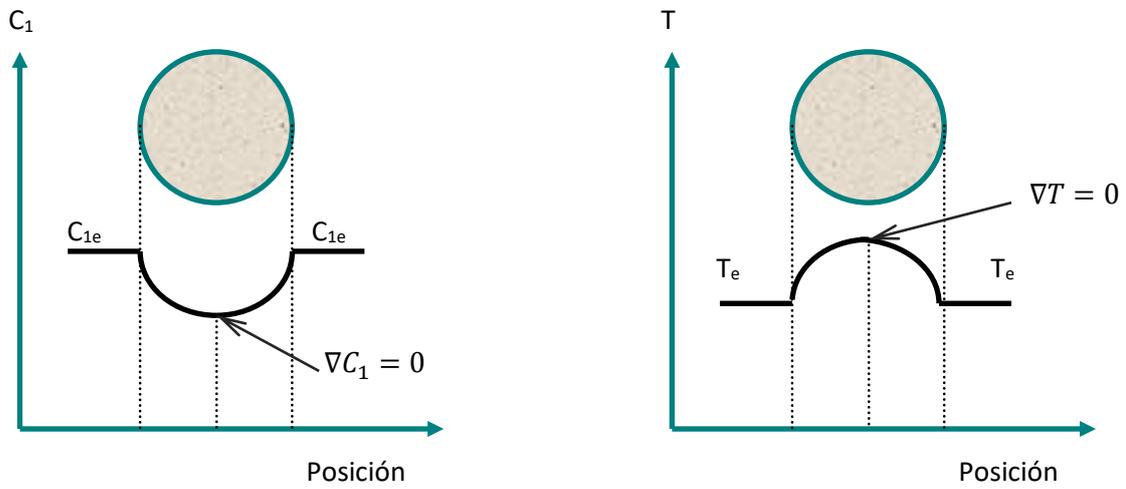


Figura 5.3: Perfil de concentración del reactivo C_1 y de temperatura, para una reacción exotérmica

Con estas condiciones de contorno, las ecuaciones de Balance de Materia para las sustancias $i=2, 3, \dots, I$ y la ecuación de Balance de Energía pueden integrarse, suponiendo difusividades y conductividad constantes, para dar:

$$\left(\frac{D_{i\text{ef.}}}{\alpha_i} \nabla C_i \right) - \left(\frac{D_{1\text{ef.}}}{\alpha_1} \nabla C_1 \right) = K_1 \quad i = 2, 3 \dots I$$

Si consideramos las condiciones de contorno en el centro:

$$\nabla C_1 = 0, \quad \nabla C_i = 0, \quad K_1 = 0$$

De manera que:

$$\left(\frac{D_{i\text{ef.}}}{\alpha_i} \nabla C_i \right) - \left(\frac{D_{1\text{ef.}}}{\alpha_1} \nabla C_1 \right) = 0 \quad i = 2, 3 \dots I$$

Si integramos nuevamente:

$$\left(\frac{D_{i\text{ef.}}}{\alpha_i} C_i \right) - \left(\frac{D_{1\text{ef.}}}{\alpha_1} C_1 \right) = K_2 \quad i = 2, 3 \dots I$$

Aplicando las condiciones de contorno en el borde externo de la pastilla:

$$K_2 = \left(\frac{D_{i\text{ef.}}}{\alpha_i} C_{ie} \right) - \left(\frac{D_{1\text{ef.}}}{\alpha_1} C_{1e} \right) \quad i = 2, 3 \dots I$$

Y reemplazando en la anterior:

$$\left(\frac{D_{i\text{ef.}}}{\alpha_i} C_i\right) - \left(\frac{D_{1\text{ef.}}}{\alpha_1} C_1\right) = \left(\frac{D_{i\text{ef.}}}{\alpha_i} C_{ie}\right) - \left(\frac{D_{1\text{ef.}}}{\alpha_1} C_{1e}\right)$$

$$\frac{D_{i\text{ef.}}}{\alpha_i} (C_i - C_{ie}) = \frac{D_{1\text{ef.}}}{\alpha_1} (C_1 - C_{1e}) \quad i = 2, 3 \dots I$$

Procediendo de igual manera con el Balance de Energía se tiene:

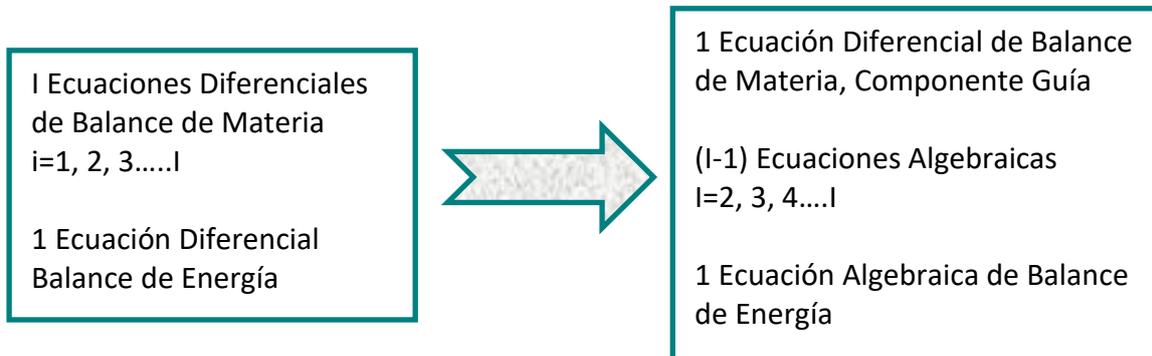
$$\frac{k_{\text{ef.}}}{-\Delta H r} (T - T_e) = \frac{D_{1\text{ef.}}}{\alpha_1} (C_1 - C_{1e})$$

De manera que el sistema original compuesto por $(I + 1)$ Ecuaciones Diferenciales se reduce a una Ecuación Diferencial (la ecuación de balance de materia para el componente guía) e I Ecuaciones Algebraicas: $(I-1)$ de materia y una de energía (esquema 5.1):

$$\nabla \cdot (D_{1\text{ef.}} \nabla C_1) + \alpha_1 \cdot r = 0 \quad 5.3$$

$$(C_i - C_{ie}) = \frac{\alpha_i}{\alpha_1} \cdot \frac{D_{1\text{ef.}}}{D_{i\text{ef.}}} (C_1 - C_{1e}) \quad i = 2, 3 \dots I \quad 5.4$$

$$(T - T_e) = \frac{-\Delta H r}{\alpha_1} \cdot \frac{D_{1\text{ef.}}}{k_{\text{ef.}}} (C_1 - C_{1e}) \quad 5.5$$



Esquema 5.1: Modificación del sistema de ecuaciones diferenciales tras la integración

Adimensionalización del sistema

Procedemos a la adimensionalización del sistema de ecuaciones reducido, proceso a partir del cual se obtendrán los números adimensionales característicos del sistema heterogéneo sólido catalítico – fluido, que nos permitirán interpretar los fenómenos vinculados con este tipo de sistemas.

En primer lugar, definimos algunos parámetros relacionados con la geometría del sistema. Así:

V_p : Es el volumen de la pastilla catalítica.

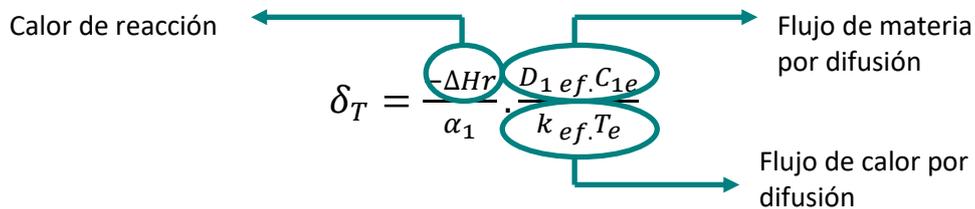
S_x : Es el área externa de la pastilla catalítica.

Definimos las variables y parámetros adimensionales que se reportan en la Tabla 5.2:

Tabla 5.2: Definición de Variables y Parámetros Adimensionales

Variables/Parámetros Adimensionales	Definición
Concentración adimensional del componente guía: γ_1	$\gamma_1 = \frac{C_1}{C_{1e}}$
Concentración adimensional del componente i: γ_i	$\gamma_i = \frac{C_i}{C_{1e}}$
Concentración adimensional del componente i evaluado sobre la superficie externa de la pastilla catalítica: β_i	$\beta_i = \frac{C_{ie}}{C_{1e}}$
Temperatura adimensional del sistema: θ	$\theta = \frac{T - T_e}{T_e}$
Parámetro δ_i	$\delta_i = \frac{\alpha_i D_{1ef.}}{\alpha_1 D_{ief.}}$
Parámetro δ_T Conocido como Número de Prater	$\delta_T = \frac{-\Delta H r}{\alpha_1} \cdot \frac{D_{1ef.} C_{1e}}{k_{ef.} T_e}$
Operador Nabla adimensional ∇^*	$\nabla^* = \frac{V_p}{S_x} \nabla = L \cdot \nabla$
Velocidad de reacción adimensional r^*	$r^* = \frac{r}{r_e}$

Los términos que constituyen el N° de Prater representan a los siguientes fenómenos:



Con las variables y parámetros definidos en la tabla adimensionalizamos las ecuaciones algebraicas para la materia y la energía, obteniendo los perfiles adimensionales de concentración (γ_i , para $i=2, 3, \dots$) y de temperatura (θ):

$$(\gamma_i \cdot C_{1e} - C_{ie}) = \delta_i \cdot C_{1e} \cdot (\gamma_1 - 1) \quad i = 2, 3 \dots I$$

$$\gamma_i = \frac{C_{ie}}{C_{1e}} + \delta_i \cdot (\gamma_1 - 1) \quad i = 2, 3 \dots I$$

$$\gamma_i = \beta_i + \delta_i \cdot (\gamma_1 - 1) \quad i = 2, 3 \dots I \quad 5.6$$

$$\theta = \frac{-\Delta H r}{\alpha_1} \cdot \frac{D_{1ef} \cdot C_{1e}}{k_{ef} \cdot T_e} (\gamma_1 - 1)$$

$$\theta = \delta_T \cdot (\gamma_1 - 1) \quad 5.7$$

Adimensionalizando la ecuación diferencial correspondiente al componente guía:

$$\nabla \cdot (D_{1ef} \cdot \nabla C_1) + \alpha_1 \cdot r = 0$$

$$\frac{S_x^2}{V_p^2} \nabla^* \cdot (D_{1ef} \cdot C_{1e} \cdot \nabla^* \gamma_1) + \alpha_1 \cdot r_e \cdot r^* = 0$$

$$\nabla^{*2} \gamma_1 = \frac{V_p^2}{S_x^2} \cdot \frac{r_e}{D_{1ef} \cdot C_{1e}} \cdot r^*$$

$$\nabla^{*2} \gamma_1 = h^2 \cdot r^* \quad 5.8$$

Definición del Módulo de Thiele

Se define el Módulo de Thiele como:

$$h = \frac{V_p}{S_x} \cdot \sqrt{\frac{r_e}{D_{1ef} \cdot C_{1e}}} \quad 5.9$$

Es un número adimensional, característico de los sistemas sólido catalítico-fluido, que refleja la competencia existente entre la reacción química (a través del término r_e) y el proceso difusivo (a través de D_{1ef}).

Cuando la velocidad de reacción es elevada y la difusividad efectiva a través de la estructura porosa de la pastilla catalítica es baja, h toma valores grandes y el sistema se encuentra bajo el régimen de control difusivo interno.

Si, por el contrario, si r_e es pequeña y la difusividad efectiva es elevada, h toma valores pequeños y el sistema trabaja bajo el régimen de control químico.

También influye el tamaño de las pastillas catalíticas. Valores de V_p/S_x pequeños (pastillas pequeñas) favorecen el control químico, en tanto que cocientes de V_p/S_x grandes (pastillas grandes) conducen a un control difusivo interno.

La ecuación diferencial adimensional se resuelve con las siguientes condiciones de contorno:

En la periferia de la pastilla:

$$\gamma_1 = 1$$

En el centro de la pastilla:

$$\nabla^* \gamma_1 = 0$$

La ecuación diferencial adimensionalizada puede ser integrada para distintas formas de la función r^* , que representan a distintas expresiones cinéticas, obteniéndose como solución el perfil de concentración del componente 1 (γ_1), y con las ecuaciones algebraicas adimensionalizadas los restantes perfiles de concentración y de temperatura (γ_i y θ).

Sin embargo, toda esta información no es necesaria para el diseño de reactores. A tal efecto sólo necesitamos el flujo de las distintas especies y el flujo de calor a través de la interfase pastilla-fluido, es decir:

Flujos:

$$W_i^{s-f} \quad y \quad Q^{s-f}$$

O bien, densidades de flujo:

$$\phi_i^{s-f} \quad y \quad q^{s-f}$$

Velocidad de reacción efectiva

Para obviar la resolución de los perfiles de concentración y temperatura, se supone que la pastilla opera con una velocidad de reacción constante e igual a un valor medio.

Se define la velocidad de reacción efectiva como:

$$\int_{V_p} r \cdot dV = r_{ef} \cdot V_p$$
$$r_{ef} = \frac{1}{V_p} \cdot \int r \cdot dV \quad 5.10$$

La velocidad de reacción efectiva es constante en el interior de la partícula catalítica y posee un valor promedio que surge de considerar la caída del perfil de concentración del reactivo y la modificación en el perfil de temperatura (incremento o disminución dependiendo de que la reacción sea exotérmica o endotérmica respectivamente). Esto arrojará un valor diferente al de la velocidad de reacción evaluada con la concentración y la temperatura existentes sobre la superficie externa de la pastilla. Si el sistema es isotérmico, el perfil de temperatura permanecerá plano y esta variable no afectará a la velocidad de reacción efectiva.

Factor de efectividad

Se define un nuevo parámetro, denominado factor de efectividad y designado con la letra griega η como [2-3]:

$$\eta = \frac{r_{ef}}{r_e} \quad 5.11$$

Este parámetro muestra cómo la velocidad de reacción se ve afectada por los frenos que la pastilla presenta a la difusión de calor y materia.

Si los frenos difusivos son importantes, la velocidad de reacción efectiva será menor a la velocidad sobre la superficie externa. En este caso el factor de efectividad será menor que 1, siempre que la reacción no sea exotérmica.

Si no existen frenos difusivos, es decir prevalece el control químico, entonces r_{ef} será igual a r_e y el factor de efectividad tomará el valor de 1.

Aplicando la definición de factor de efectividad a la expresión que define la velocidad de reacción efectiva tenemos:

$$\int_{V_p} r \cdot dV = \eta \cdot r_e \cdot V_p$$

Dependencia de los flujos de materia y de calor con el factor de efectividad

Planteamos la ecuación general de balance de materia del componente i en la pastilla y la integramos utilizando el teorema de Gauss y el factor de efectividad:

$$\nabla \cdot (D_{i\,ef} \cdot \nabla C_i) + R_i = 0 \quad i = 1, 2, 3 \dots I$$

$$\int_{V_p} \nabla \cdot (D_{i\,ef} \cdot \nabla C_i) \cdot dV + \int_{V_p} R_i \cdot dV = 0 \quad i = 1, 2, 3 \dots I$$

$$\int_{S_x} (D_{i\,ef} \cdot \nabla C_i) \cdot dS + \alpha_i \cdot \eta \cdot r_e \cdot V_p = 0 \quad i = 1, 2, 3 \dots I$$

$$(D_{i\,ef} \cdot \nabla C_i)_{interfase} \cdot S_x = -\alpha_i \cdot \eta \cdot r_e \cdot V_p = W_i^{s-f} \quad i = 1, 2, 3 \dots I$$

De la misma forma:

$$(k_{ef} \cdot \nabla T)_{interfase} \cdot S_x = -(-\Delta H) \cdot \eta \cdot r_e \cdot V_p = Q^{s-f}$$

Teniendo en cuenta estas ecuaciones:

$$W_1^{s-f} = \eta \cdot r_e \cdot V_p \quad 5.12$$

$$W_i^{s-f} = -\alpha_i \cdot W_1^{s-f} \quad i = 2, 3 \dots I \quad 5.13$$

$$Q^{s-f} = -(-\Delta H) \cdot W_1^{s-f} \quad 5.14$$

Si despejamos η de la ecuación aplicada al componente guía:

$$(D_{1\text{ef}} \cdot \nabla C_1)_{\text{interfase}} \cdot S_x = \eta \cdot r_e \cdot V_p$$

$$\eta = \frac{(D_{1\text{ef}} \cdot \nabla C_1)_{\text{interfase}} \cdot S_x}{r_e \cdot V_p}$$

Utilizando variables adimensionales:

$$\eta = \frac{S_x^2 D_{1\text{ef}} \cdot C_{1e} \cdot (\nabla^* \gamma_1)_{\text{interfase}}}{V_p^2 r_e}$$

$$\eta = \frac{(\nabla^* \gamma_1)_{\text{interfase}}}{h^2} \quad 5.15$$

Determinando $(\nabla^* \gamma_1)_{\text{interfase}}$ para distintos casos, es posible determinar el factor de efectividad en función del Módulo de Thiele.

Distintos casos

Analizaremos los casos que se mencionan a continuación:

1. Cinética de 1º orden, pastilla isotérmica y geometría plana.
2. Generalización para cualquier tipo de cinética, sistema isotérmico y geometría plana.
3. Generalización para cualquier tipo de geometría y sistema isotérmico.
4. Factor de efectividad global: Influencia del control de transferencia externa de materia y energía.
5. Sistemas Reaccionantes No Isotérmicos.

1. Cinética de 1º orden, pastilla isotérmica y geometría plana

La Figura 5.4 esquematiza el caso de una pastilla plana. El planteo de esta geometría se fundamenta en que la resolución de las ecuaciones de cambio en coordenadas rectangulares resulta más sencilla y en que es posible realizar una generalización para cualquier tipo de geometría (tomando una longitud característica L apropiada y trabajando en condiciones de control difusivo interno), lo cual demostraremos más adelante:

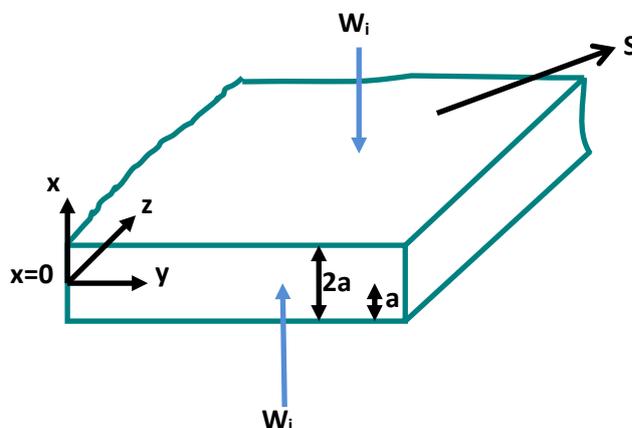


Figura 5.4: Representación esquemática de una pastilla plana

La cinética considerada es 1º orden y reacción irreversible [3], con lo cual:

$$r = k \cdot C_1 \quad y \quad r^* = \frac{k \cdot C_1}{k \cdot C_{1e}} = \gamma_1$$

La ecuación de balance de materia del reactivo guía sería:

$$\nabla^2 \gamma_1 = h^2 \cdot r^*$$

Considerando geometría plana y que las variaciones del flujo se producen sólo en la dirección x (puesto que el espesor 2a es despreciable y la superficie S muy extensa) la ecuación queda sólo en función de la coordenada x expresada en forma adimensional a través de ξ :

$$\xi = \frac{x}{a}$$

La variable x se adimensionaliza con una longitud característica (L) igual al cociente de V_p/S_x :

$$L = \frac{V_p}{S_x} = \frac{2a \cdot S}{2S} = a$$

Ya que se supone despreciable la superficie conformada por los bordes de la pastilla, si se comparan con la superficie S. De manera que la longitud característica L es igual al semi-espesor de la pastilla plana.

$$\frac{d^2 \gamma_1}{d\xi^2} = h^2 \cdot \gamma_1 \quad 5.16$$

Con las siguientes condiciones de contorno:

En el borde de la pastilla:

$$x = a, \quad C_1 = C_{1e}$$

En el centro de la pastilla:

$$x = 0, \quad \nabla C_1 = 0$$

Que expresadas en forma adimensional son:

En el borde de la pastilla:

$$\xi = 1, \quad \gamma_1 = 1$$

En el centro de la pastilla:

$$\xi = 0, \quad \nabla^* \gamma_1 = 0$$

Solución de la ecuación diferencial

La solución de la ecuación diferencial 5.16 es:

$$\gamma_1 = A. \exp(m_1. \xi) + B. \exp(m_2. \xi)$$

Donde A y B son constantes de integración y m_1 y m_2 son las raíces de la ecuación canónica:

$$m^2 = h^2$$

Es decir que:

$$m_{1,2} = \pm h$$

$$\gamma_1 = A. \exp(h. \xi) + B. \exp(-h. \xi) \quad 5.17$$

Podemos encontrar las constantes de integración aplicando las condiciones de contorno.

En el borde externo:

$$1 = A. \exp(h) + B. \exp(-h)$$

En el centro de la pastilla, debemos primero derivar la expresión 5.17:

$$\nabla^* \gamma_1 = A. h. \exp(h. \xi) - B. h. \exp(-h. \xi)$$

$$0 = A. h - B. h$$

$$A = B$$

Que reemplazándola en la primera:

$$1 = A. [\exp(h) + \exp(-h)]$$

$$A = \frac{1}{[\exp(h) + \exp(-h)]} = \frac{1}{2. \cosh(h)}$$

Con lo que la ecuación 5.17 queda:

$$\gamma_1 = \frac{\exp(h. \xi) + \exp(-h. \xi)}{2. \cosh(h)} = \frac{2. \cosh(h. \xi)}{2. \cosh(h)} = \frac{\cosh(h. \xi)}{\cosh(h)}$$

Para obtener el factor de efectividad η utilizamos la ecuación 5.15:

$$\eta = \frac{(\nabla^* \gamma_1)_{interfase}}{h^2}$$

$$\nabla^* \gamma_1 = \nabla^* \left(\frac{\cosh(h \cdot \xi)}{\cosh(h)} \right) = \frac{h \cdot \sinh(h \cdot \xi)}{\cosh(h)}$$

$$(\nabla^* \gamma_1)_{interfase, (\xi=1)} = \frac{h \cdot \sinh(h)}{\cosh(h)} = h \cdot \tanh(h)$$

$$\eta = \frac{(\nabla^* \gamma_1)_{interfase}}{h^2} = \frac{h \cdot \tanh(h)}{h^2}$$

$$\eta = \frac{\tanh(h)}{h} \quad 5.18$$

La representación gráfica de esta ecuación se realiza en un gráfico doble logarítmico (Figura 5.5), teniendo en cuenta la existencia de dos soluciones asintóticas.

La primera asíntota corresponde a valores de h tendiendo a 0, que se considera válida para valores de $h < 0.2$. Cuando h es muy pequeño, matemáticamente:

$$\exp(h) \rightarrow 1 + h \quad y \quad \exp(-h) \rightarrow 1 - h$$

Por lo que:

$$\tanh(h) = \frac{\exp(h) - \exp(-h)}{\exp(h) + \exp(-h)} = \frac{1 + h - (1 - h)}{1 + h + 1 - h} = \frac{2h}{2} = h$$

$$\eta = \frac{\tanh(h)}{h} = \frac{h}{h} = 1$$

Resumiendo:

$$\mathbf{h \rightarrow 0, \quad \eta \rightarrow 1}$$

En el otro extremo, cuando h tiende a infinito, esto es cuando h toma valores mayores que 3:

$$\exp(-h) = \frac{1}{\exp(h)} \rightarrow 0$$

$$\tanh(h) = \frac{\exp(h) - \exp(-h)}{\exp(h) + \exp(-h)} = \frac{\exp(h)}{\exp(h)} \rightarrow 1$$

$$\eta = \frac{\tanh(h)}{h} \rightarrow \frac{1}{h}$$

Resumiendo:

$$\mathbf{h \rightarrow \infty, \quad \eta \rightarrow \frac{1}{h}}$$

En la zona de **Control Químico** ($h \rightarrow 0, h < 0.2$), la velocidad de reacción es baja y el aporte difusivo es grande, de manera que el perfil de concentración del reactivo guía en el interior de la partícula catalítica permanecerá constante. Esto conduce a la obtención de un perfil de concentración plano. La velocidad de reacción efectiva es igual a la velocidad de reacción sobre la superficie externa, de manera que el factor de efectividad es igual a 1.

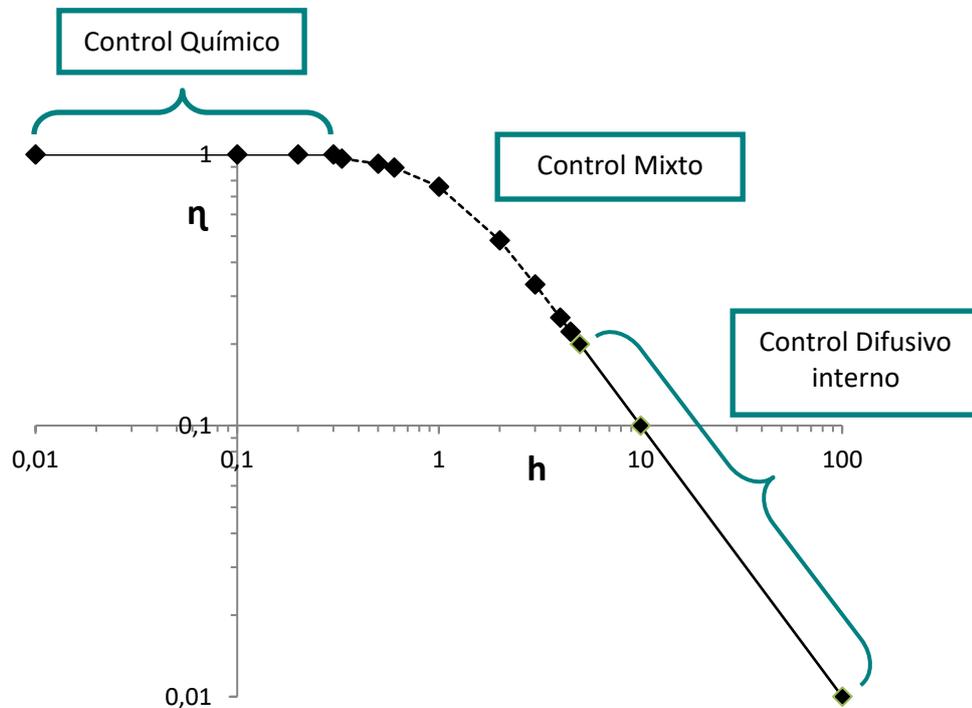


Figura 5.5: Factor de efectividad en función del Módulo de Thiele

Por otra parte, en la región de **Control Difusivo Interno** ($h \rightarrow \infty, h > 3$), la velocidad de reacción es elevada y el aporte de materia por difusión muy bajo, de manera que la concentración del reactivo guía en el interior de la partícula catalítica será deficiente. Esto conduce a una caída del perfil de concentración en el interior de la pastilla catalítica, siendo este más pronunciado cuanto mayor sea el valor del Módulo de Thiele; incluso puede llegarse al caso extremo en el que la concentración tome el valor de cero en el centro de la pastilla o en un rango de valores del radio cercano al centro de la pastilla. En la zona de control difusivo, al ser válida la asintota correspondiente a $h \rightarrow \infty$, el factor de efectividad tiende a $1/h$.

En el rango $0.2 \leq h \leq 3$, el proceso sufre un **Control Mixto** es decir que ambas, la velocidad de reacción intrínseca y la velocidad de transferencia de masa, controlan el proceso.

Los perfiles de concentración existentes en las regiones de control químico y control difusivo se presentan en la Figura 5.6.

2. Generalización para cualquier tipo de cinética, sistema isotérmico y geometría plana

La información requerida para el diseño de un reactor radica en los flujos que atraviesan la interfase (W_i^{s-f} y Q^{s-f}), el conocimiento de los cuales se obtiene a partir del factor de efectividad o más precisamente a través de $(\nabla^* \gamma_1)_{interfase}$ (ecuación 5.15).

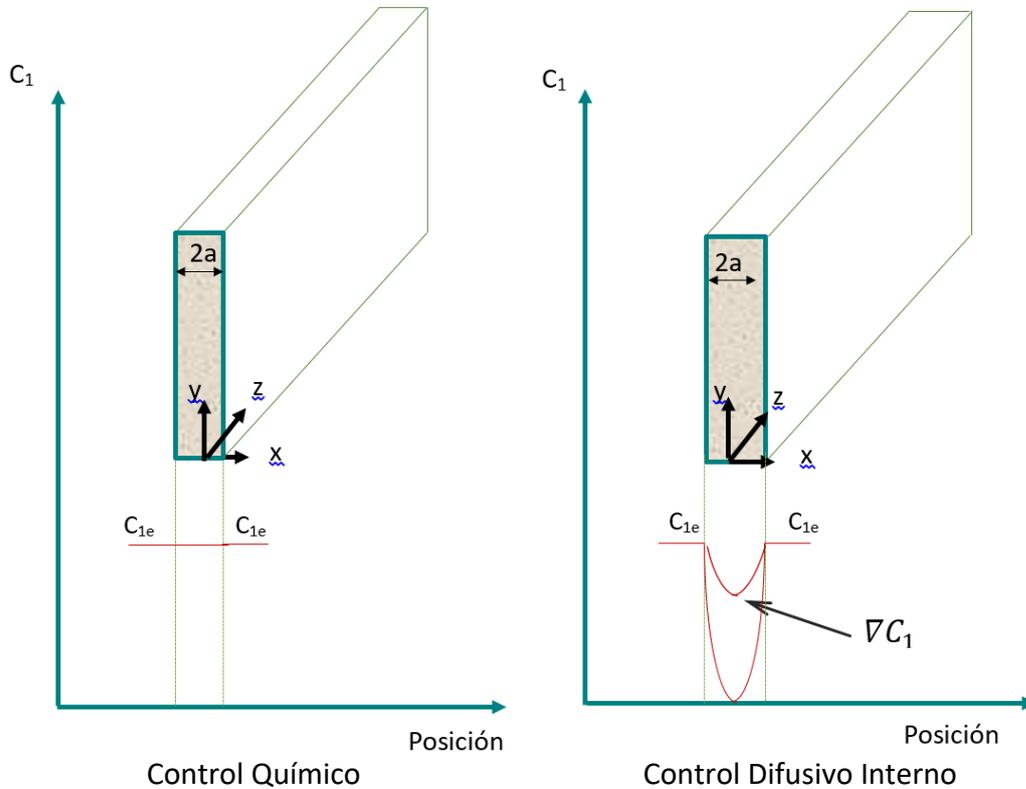


Figura 5.6: Perfiles de concentración para el régimen de control químico y control difusivo interno en pastillas planas

Este se puede obtener integrando una vez la ecuación de cambio adimensional correspondiente al componente guía (ecuación 5.8):

$$\nabla^{*2} \gamma_1 = h^2 \cdot r^*$$

Esta ecuación para geometría plana es:

$$\nabla^{*2} \gamma_1 = \frac{d^2 \gamma_1}{d\xi^2} = h^2 \cdot r^*(\gamma_1) \quad 5.19$$

Para integrar la ecuación 5.19 definimos una nueva variable (Γ) como:

$$\Gamma = \frac{d\gamma_1}{d\xi}$$

De manera que:

$$\frac{d^2\gamma_1}{d\xi^2} = \frac{d\Gamma}{d\xi} = \frac{d\Gamma}{d\gamma_1} \cdot \frac{d\gamma_1}{d\xi} = \Gamma \cdot \frac{d\Gamma}{d\gamma_1}$$

Con lo cual la ecuación 5.19 queda:

$$\Gamma \cdot \frac{d\Gamma}{d\gamma_1} = h^2 \cdot r^*(\gamma_1)$$

Incorporando Γ dentro de la derivada:

$$\Gamma \cdot \frac{d\Gamma}{d\gamma_1} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d\Gamma^2}{d\gamma_1} = h^2 \cdot r^*(\gamma_1)$$

$$\frac{d\Gamma^2}{d\gamma_1} = 2 \cdot h^2 \cdot r^*(\gamma_1)$$

Con esto se consigue reemplazar la variable de integración ξ por γ_1 , lo cual resulta muy conveniente dado que la velocidad de reacción adimensional se encuentra en función de γ_1 . Si la expresión cinética se encontrara en función de otras concentraciones adimensionales γ_i , estas pueden ponerse en función de γ_1 a través de la ecuación:

$$\gamma_i = \beta_i + \delta_i \cdot (\gamma_1 - 1) \quad i = 2, 3 \dots I$$

La ecuación diferencial planteada puede integrarse utilizando la siguiente condición de contorno:

$$\xi = 0, \quad \left(\frac{d\gamma_1}{d\xi} \right)_{\text{centro}} = 0, \quad \Gamma(0) = 0 \quad \text{y} \quad \gamma_1(0) = \gamma_0$$

$$d\Gamma^2 = 2 \cdot h^2 \cdot r^*(\gamma_1) \cdot d\gamma_1$$

$$\Gamma^2 = 2 \cdot h^2 \int_{\gamma_0}^{\gamma_1} r^*(\gamma_1) \cdot d\gamma_1$$

La integral expresada entre los límites γ_0 y γ_1 , puede ser determinada como la diferencia de las integrales entre 0 y γ_1 y la integral entre 0 y γ_0 . Llamando $P(\gamma)$ a la función definida por la integral tenemos:

$$P(\gamma_1) = 2 \int_0^{\gamma_1} r^*(\gamma_1) \cdot d\gamma_1, \quad \text{y} \quad P(\gamma_0) = 2 \int_0^{\gamma_0} r^*(\gamma_1) \cdot d\gamma_1$$

$$\Gamma^2 = h^2 \cdot [P(\gamma_1) - P(\gamma_0)]$$

$$\Gamma(\gamma_1) = h \cdot [P(\gamma_1) - P(\gamma_0)]^{1/2}$$

El factor de efectividad es:

$$\eta = \frac{(\nabla^* \gamma_1)_{interfase}}{h^2} = \frac{\left(\frac{d\gamma_1}{d\xi}\right)_{interfase}}{h^2} = \frac{(\Gamma)_{interfase}}{h^2}$$

En la interfase, $\gamma_1=1$:

$$\eta = \frac{\Gamma(1)}{h^2} = \frac{h \cdot [P(1) - P(\gamma_0)]^{1/2}}{h^2}$$

$$\eta = \frac{[P(1) - P(\gamma_0)]^{1/2}}{h} \quad 5.20$$

Esta ecuación es válida en general, solo que no conocemos γ_0 . La concentración adimensional del componente guía en el centro de la pastilla γ_0 no es conocida a priori, sino que debe calcularse. El valor de γ_0 corresponde al del equilibrio cinético-difusivo:

$$\gamma_0 = \gamma_{eq.}$$

Valor que se obtiene resolviendo:

$$r^*(\gamma_1) = 0$$

Sin embargo, η puede determinarse en casos extremos, como para expresiones cinéticas correspondientes a reacciones irreversibles y para valores de $h \rightarrow \infty$ (>3). Esto significa que la velocidad de reacción es mucho mayor que el aporte de materia por difusión y siendo la reacción irreversible, en el centro de la pastilla la concentración del reactivo guía será nula. En ese caso:

$$P(\gamma_0) = 0$$

Y el factor de efectividad será:

$$\eta = \frac{[P(1)]^{1/2}}{h} \quad \text{Válido para } h \rightarrow \infty \text{ y reacción irreversible}$$

Si consideramos una **cinética de orden "n", irreversible** e isotérmica:

$$r^*(\gamma_1) = \frac{k \cdot C_1^n}{k \cdot C_{1e}^n} = \gamma_1^n$$

$$P(1) = 2 \int_0^1 r^*(\gamma_1) \cdot d\gamma_1 = 2 \int_0^1 \gamma_1^n \cdot d\gamma_1 = 2 \cdot \left. \frac{\gamma_1^{n+1}}{n+1} \right|_0^1 = \frac{2}{n+1}$$

Defino h^* como el módulo de Thiele generalizado:

$$h^* = \frac{h}{[P(1)]^{1/2}} = h \cdot \left[\frac{(n+1)}{2} \right]^{1/2}$$

Y el factor de efectividad, válido para $h \rightarrow \infty$ y reacción irreversible:

$$\eta = \frac{1}{h^*} = \left[\frac{2}{(n+1)} \right]^{1/2} \cdot \frac{1}{h}$$

De modo que para cualquier cinética irreversible las asíntotas coincidirán en todos los casos con:

$$h \rightarrow 0, \quad \eta \rightarrow 1$$

Y:

$$h \rightarrow \infty, \quad \eta \rightarrow \frac{1}{h^*}$$

La expresión del Módulo de Thiele para una reacción irreversible de orden n es:

$$h = \frac{V_p}{S_x} \cdot \sqrt{\frac{r_e}{D_{1ef} \cdot C_{1e}}} = \frac{V_p}{S_x} \cdot \sqrt{\frac{k \cdot C_{1e}^n}{D_{1ef} \cdot C_{1e}}} = \frac{V_p}{S_x} \cdot \sqrt{\frac{k \cdot C_{1e}^{n-1}}{D_{1ef}}}$$

El Módulo de Thiele generalizado para toda cinética de orden n e irreversible es:

$$h^* = \frac{h}{[P(1)]^{1/2}} = \frac{(n+1)^{1/2}}{2^{1/2}} \cdot \frac{V_p}{S_x} \cdot \sqrt{\frac{k \cdot C_{1e}^{n-1}}{D_{1ef}}} = \frac{V_p}{S_x} \cdot \sqrt{\frac{(n+1) \cdot k \cdot C_{1e}^{n-1}}{2 \cdot D_{1ef}}}$$

Aris y Thiele construyeron una gráfica que representa al factor de efectividad frente al Módulo de Thiele generalizado, para cinéticas de orden distinto de 1. Encontraron, que para reacciones de orden n estas curvas se aproximaban mucho a la curva correspondiente a 1º orden (Figura 5.7), si se expresa el Módulo de Thiele bajo la forma generalizada definida anteriormente (h^*) [2, 4].

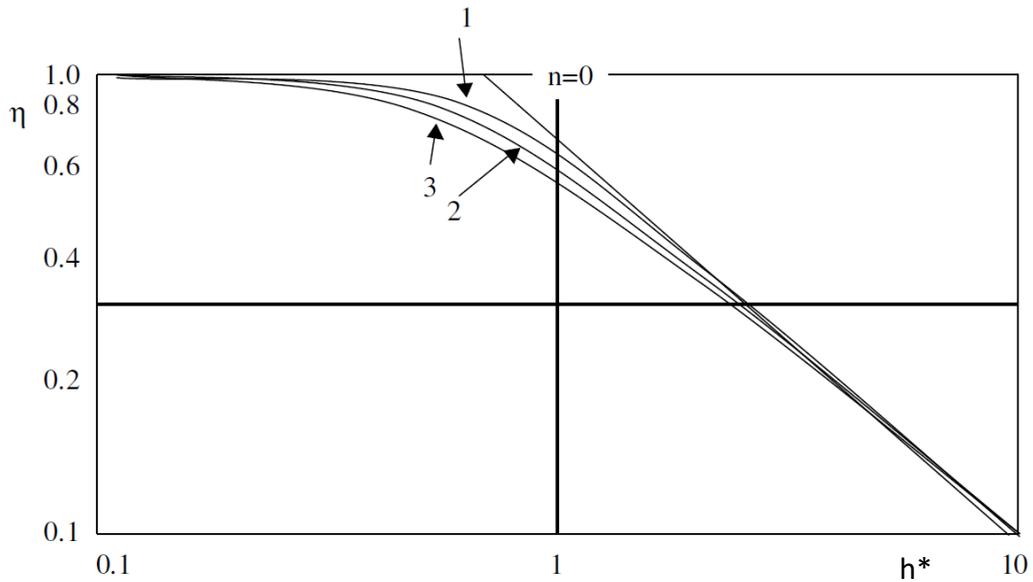


Figura 5.7: Factor de efectividad versus Módulo de Thiele generalizado [4]

3. Generalización para cualquier tipo de geometría y sistema isotérmico

Indudablemente que la geometría plana no es la más comúnmente utilizada en la preparación de catalizadores. Las formas más comunes son esferas, cilindros, anillos cilíndricos, cilindros porosos con ranuras laterales, placas nido de abeja o granos de forma irregular, que pueden verse en la Figura 5.8.

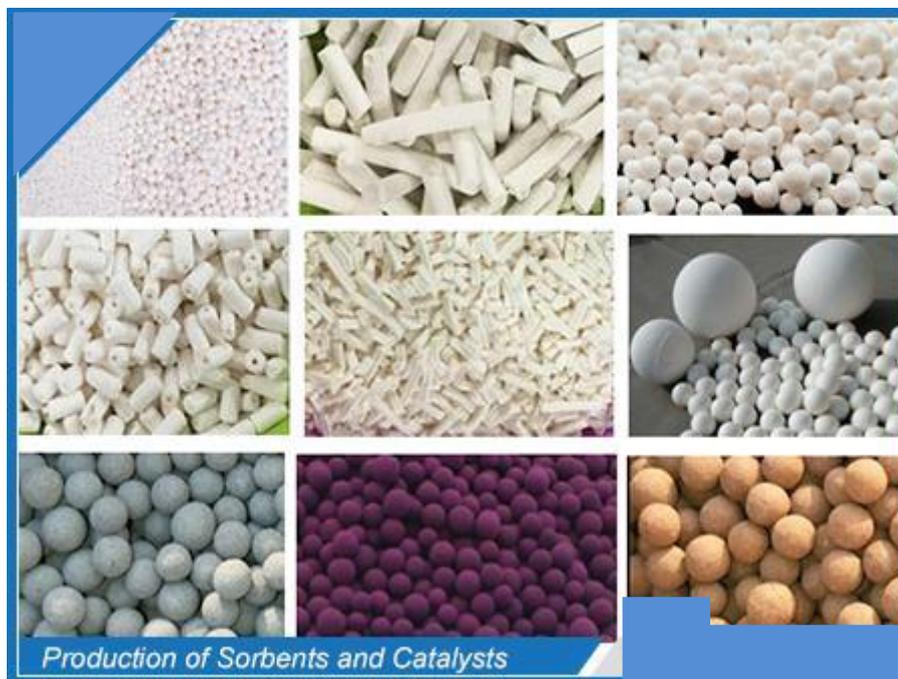


Figura 5.8: Distintas geometrías de partículas catalíticas empleadas. Tomada de la página de XiangRun, empresa china productora de adsorbentes y catalizadores

Las coordenadas empleadas para las geometrías más comunes se muestran en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3: Coordenadas empleadas para las distintas geometrías.

Geometría	Coordenadas
Plana	Rectangulares: x, y, z
Cilíndrica	r, θ , z
Esférica	r, θ , φ

Para independizarse del tipo de geometría Aris [5] introdujo una generalización que conduce al mismo gráfico de η versus h para las tres geometrías mencionadas en la tabla. Con este fin definió la longitud característica que figura en el Módulo de Thiele como el cociente entre V_p/S_x .

Por otra parte, realizando un cambio de variables en la ecuación de cambio para la materia, en coordenadas esféricas y considerando sistema isotérmico es posible demostrar que tanto la ecuación diferencial como la solución para pastilla plana coinciden con la ecuación diferencial y la solución asintótica (para $h \rightarrow \infty$) de la esfera y de cualquier otro tipo de geometría.

En la Tabla 5.4 se presenta para cada geometría de pastilla el cociente entre V_p/S_x , la expresión del Módulo de Thiele generalizado como se especifica en el párrafo anterior, el factor de efectividad generalizado (en función de h) y las soluciones asintóticas para cada geometría, que resultan coincidentes [2].

Tabla 5.4: Módulo de Thiele y Factor de Efectividad Generalizado

Geometría	V_p	S_x	$\frac{V_p}{S_x}$	Módulo de Thiele generalizado (h)	Factor de efectividad generalizado	Solución Asintótica $h \rightarrow \infty$
Plana	2.a.S	2.S	a	$a \cdot \sqrt{\frac{r_e}{D_{1ef} \cdot C_{1e}}}$	$\eta = \frac{\tanh(h)}{h}$	$\eta \rightarrow \frac{1}{h}$
Cilíndrica	$\pi R^2 z$	$2\pi R z$	$\frac{R}{2}$	$\frac{R}{2} \cdot \sqrt{\frac{r_e}{D_{1ef} \cdot C_{1e}}}$	$\eta = \frac{1}{h} \cdot \frac{J_1(2h)}{J_0(2h)}$	$\eta \rightarrow \frac{1}{h}$
Esférica	$\frac{4}{3}\pi R^3$	$4\pi R^2$	$\frac{R}{3}$	$\frac{R}{3} \cdot \sqrt{\frac{r_e}{D_{1ef} \cdot C_{1e}}}$	$\eta = \frac{1}{h} \left(\frac{1}{\tanh(3h)} - \frac{1}{3h} \right)$	$\eta \rightarrow \frac{1}{h}$

En la tabla, J_0 y J_1 son las funciones de Bessel modificadas de orden 0 y de orden 1 respectivamente. En la Figura 5.9 pueden observarse las diferencias entre los valores del factor de efectividad en la zona de control mixto para las diferentes geometrías de pastilla. Mientras que, para valores de $h \geq 10$ las soluciones asintóticas resultan coincidentes (no se muestra en la figura).

Resumiendo:

La asíntota de la solución a pequeños valores de h :

$$h \rightarrow 0, \quad \eta \rightarrow 1$$

Coincide para cualquier geometría y expresión cinética, con valores de η tendiendo a 1. Esto se debe a que corresponde a bajas velocidades de reacción comparada con el aporte de materia por difusión, por lo que toda la pastilla opera a concentración de reactivo constante e igual al valor sobre la superficie externa de la pastilla.

Por otra parte, para cualquier geometría y cinética (irreversible):

$$h \rightarrow \infty, \quad \eta \rightarrow \frac{1}{h^*}$$

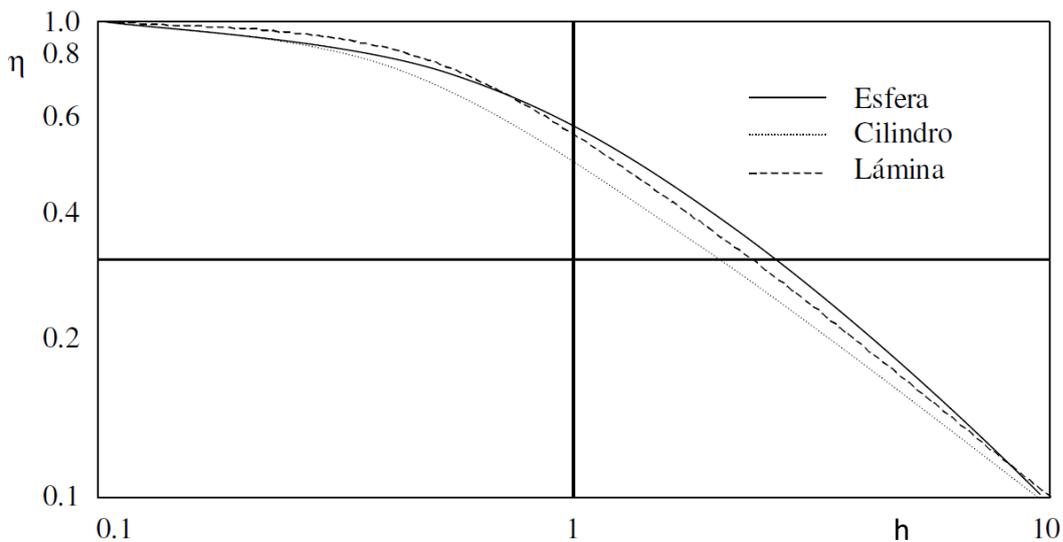


Figura 5.9: Factor de efectividad versus Módulo de Thiele generalizado [4-6]

No obstante, en la bibliografía por lo general se emplean como longitudes características para la definición del Módulo de Thiele la mitad del espesor de una placa plana y el radio del cilindro o de la esfera para geometría cilíndrica y esférica, observándose un desplazamiento de la solución asintótica ($h \rightarrow \infty$), tal como se indica en la Tabla 5.5 [2].

Tabla 5.5: Módulo de Thiele y Factor de Efectividad para diferentes geometrías de pastillas catalíticas

Geometría	L	Módulo de Thiele (h)	Factor de efectividad	Solución Asintótica $h \rightarrow \infty$
Plana	a	$a \cdot \sqrt{\frac{r_e}{D_{1\text{ef}} \cdot C_{1e}}}$	$\eta = \frac{\tanh(h)}{h}$	$\eta \rightarrow \frac{1}{h}$
Cilíndrica	R	$R \cdot \sqrt{\frac{r_e}{D_{1\text{ef}} \cdot C_{1e}}}$	$\eta = \frac{2}{h} \cdot \frac{J_1(h)}{J_0(h)}$	$\eta \rightarrow \frac{2}{h}$
Esférica	R	$R \cdot \sqrt{\frac{r_e}{D_{1\text{ef}} \cdot C_{1e}}}$	$\eta = \frac{3}{h} \left(\frac{1}{\tanh(h)} - \frac{1}{h} \right)$	$\eta \rightarrow \frac{3}{h}$

Donde J_0 y J_1 son las funciones de Bessel modificadas de orden 0 y de orden 1 respectivamente. En la Figura 5.10 puede observarse el desplazamiento de las soluciones asintóticas para las distintas geometrías de pastilla [5].

Puede verse que, para un valor del factor de efectividad de $\eta=0.1$, la solución asintótica para geometría plana, cilíndrica y esférica corta al eje de abscisas en valores de h igual a 10, 20 y 30 respectivamente.

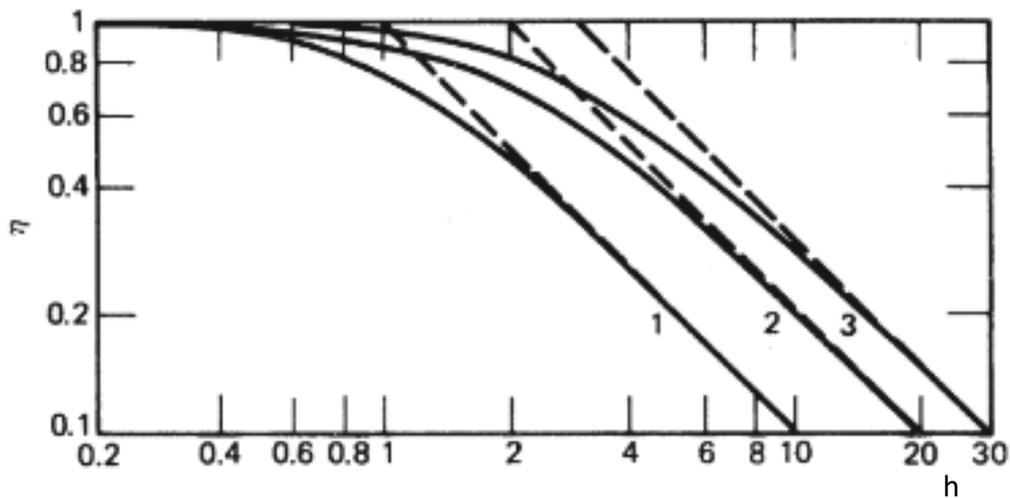


Figura 5.10: Factor de efectividad versus Módulo de Thiele para palca plana (1), cilindro (2) y esfera (3). [5-6]

Módulo Experimental

Desde el punto de vista experimental lo que se determina es r_{ef} . Sin embargo, en el Módulo de Thiele (h) aparecen en forma explícita las constantes cinéticas intrínsecas de la reacción, las que pueden ser no conocidas. Por este motivo es conveniente definir un parámetro que contenga solo cantidades observables o medibles experimentalmente.

Así, definimos el módulo experimental H [3] como:

$$H = \eta \cdot h^2 = \frac{r_{ef}}{r_e} \cdot \left(\frac{V_p}{S_x}\right)^2 \cdot \frac{r_e}{D_{1ef} \cdot C_{1e}} = \left(\frac{V_p}{S_x}\right)^2 \cdot \frac{r_{ef}}{D_{1ef} \cdot C_{1e}} \quad 5.21$$

En este parámetro r_{ef} y C_{1e} pueden medirse experimentalmente. V_p/S_x está relacionado con el tamaño de las partículas y es conocido y la D_{ef} puede calcularse a partir de la difusividad, corregida con la porosidad y la tortuosidad.

Es posible construir diagramas de η versus H para los distintos casos. De esta manera para reacción de 1º orden, irreversible, isotérmica y geometría plana, dándole valores a h, es posible calcular $\eta = \tanh(h)/h$, determinar $H = \eta \cdot h^2$ y realizar el gráfico correspondiente que se muestra en la Figura 5.11.

Así, determinando experimentalmente H, es posible obtener el correspondiente valor de η , para el sistema catalítico.

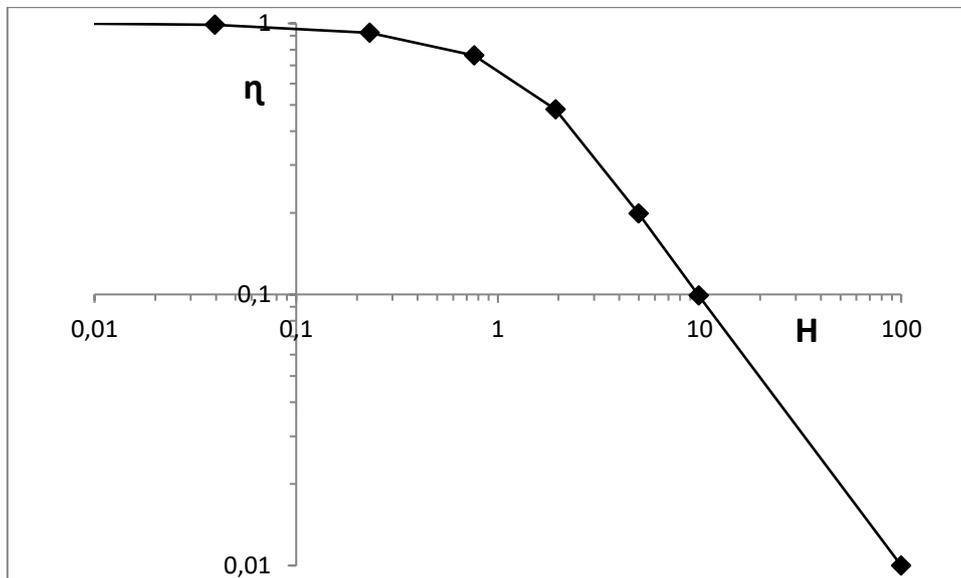


Figura 5.11: Factor de efectividad versus Módulo Experimental

4. Factor de efectividad global: Influencia del control de transferencia externa de materia y energía.

Al definir el factor de efectividad se utilizó como velocidad de referencia, la velocidad de reacción calculada con las condiciones sobre la superficie externa de la pastilla, esto es con la concentración C_{1e} y a la temperatura T_e . Sin embargo, cuando la transferencia entre el fluido y el borde externo de la pastilla es del mismo orden de magnitud que el consumo por reacción química, existirá una variación de la concentración y de la temperatura en la película de fluido que rodea a la pastilla, de manera que estas propiedades sobre la superficie externa no son conocidas ni medibles experimentalmente y deberán emplearse como referencia las propiedades en el seno de la fase fluida, para la definición del parámetro conocido como factor de efectividad global [3]. La situación se ilustra en la Figura 5.12, para el caso de una reacción exotérmica.

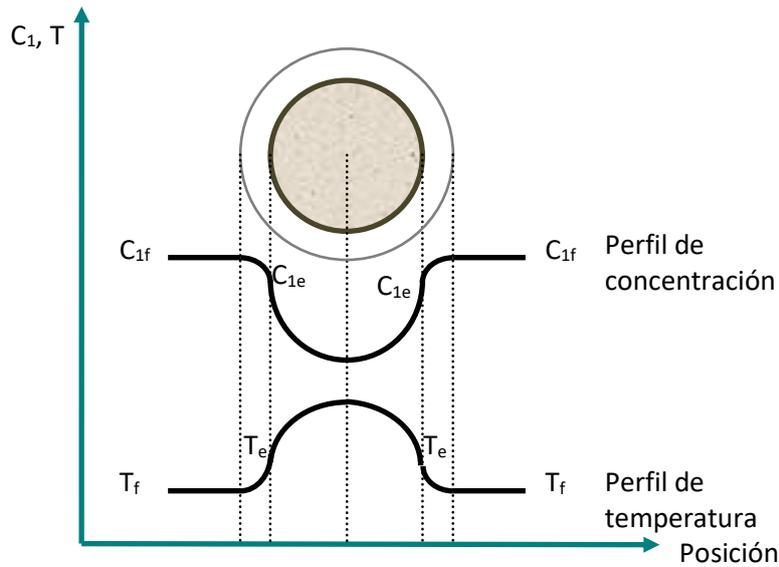


Figura 5.12: Caso de control de transferencia externa de masa y energía

La concentración C_{1e} no se conoce y debe calcularse en función de la concentración conocida C_{1f} .

En estado estacionario, el flujo total del reactivo guía que llega a la pastilla debe ser igual al consumo del mismo por reacción química en la partícula catalítica, es decir:

$$k_g(C_{1f} - C_{1e}) \cdot S_x = r_{ef} \cdot V_p \quad 5.22$$

Teniendo en cuenta la definición del factor de efectividad:

$$\eta = \frac{r_{ef}}{r_e}$$

Y considerando reacción con cinética de 1º orden, irreversible e isotérmica tendremos:

$$k_g(C_{1f} - C_{1e}) \cdot S_x = \eta \cdot r_e \cdot V_p = \eta \cdot k \cdot C_{1e} \cdot V_p$$

Despejando C_{1e} y considerando que la longitud característica L es V_p/S_x :

$$C_{1e}(\eta \cdot k \cdot V_p + k_g \cdot S_x) = k_g \cdot C_{1f} \cdot S_x$$

$$C_{1e} = \frac{C_{1f}}{\left(1 + \frac{\eta \cdot k \cdot V_p}{k_g \cdot S_x}\right)}$$

$$C_{1e} = \frac{C_{1f}}{\left(1 + \frac{\eta \cdot k \cdot L}{k_g}\right)}$$

A continuación, reemplazaremos:

- 1) La constante cinética, obtenida a partir del Módulo de Thiele:

$$h^2 = L^2 \frac{k}{D_{1ef}}$$

$$k = \frac{h^2}{L^2} D_{1ef}$$

- 2) El coeficiente de transferencia de materia, obtenido a partir de la definición del número de Biot de materia:

$$B_{im} = \frac{k_g \cdot L}{D_{1ef}}$$

$$k_g = \frac{B_{im} \cdot D_{1ef}}{L}$$

Reemplazando k y k_g :

$$C_{1e} = \frac{C_{1f}}{\left(1 + \frac{\eta \cdot h^2 \cdot L \cdot D_{1ef} \cdot L}{B_{im} \cdot D_{1ef} \cdot L^2}\right)}$$

$$C_{1e} = \frac{C_{1f}}{\left(1 + \frac{\eta \cdot h^2}{B_{im}}\right)}$$

Definimos el factor de efectividad global η_g como la relación entre la velocidad de reacción efectiva y la velocidad de reacción calculada con los valores de las propiedades en el seno de la fase fluida (C_{1f} y T_f):

$$\eta_g = \frac{r_{ef}}{r_f} \quad 5.23$$

Este factor tiene en cuenta el control difusivo interno (en el interior de la estructura porosa de la partícula catalítica) y el control de transferencia de masa externa (a través de la película de fluido que rodea a la partícula).

Despejando r_{ef} de la definición de factor de efectividad y factor de efectividad global:

$$r_{ef} = \eta_g \cdot r_f = \eta_g \cdot k \cdot C_{1f}$$

$$r_{ef} = \eta \cdot r_e = \eta \cdot k \cdot C_{1e} = \frac{\eta \cdot k \cdot C_{1f}}{\left(1 + \frac{\eta \cdot h^2}{B_{im}}\right)}$$

Igualando:

$$\eta_g \cdot k \cdot C_{1f} = \frac{\eta \cdot k \cdot C_{1f}}{\left(1 + \frac{\eta \cdot h^2}{B_{im}}\right)}$$

De donde:

$$\eta_g = \frac{\eta}{\left(1 + \frac{\eta \cdot h^2}{B_{im}}\right)}$$

A partir de esta ecuación podemos advertir que cuando el control externo es apreciable (k_g pequeño y B_{im} pequeño) el factor de efectividad global es menor que el factor de efectividad de la pastilla.

A partir de la misma ecuación se pueden analizar dos casos extremos:

1. Cuando $B_{im} \rightarrow \infty$, lo cual significa que $k_g \rightarrow \infty$, es decir que el coeficiente de transferencia de materia es mucho mayor que la difusividad efectiva y/o la velocidad de reacción,

$$C_{1f} \rightarrow C_{1e} \quad y \quad \eta_g \rightarrow \eta$$

Estamos frente al caso en el cual NO existe control difusivo externo. El perfil de concentración en la película de fluido que rodea a la partícula (o capa límite) será plano.

2. Cuando $B_{im} \rightarrow 0$, lo cual significa que $k_g \rightarrow 0$. Esto significa que el aporte de materia por difusión externa es pequeño y resulta insuficiente frente al consumo por reacción química.

$$C_{1e} \rightarrow 0 \quad y \quad \eta_g \rightarrow \frac{B_{im}}{h^2}$$

En este caso el control difusivo externo es muy grande, k_g es muy pequeño y la velocidad de reacción muy rápida, de manera que apenas el reactivo llega a la superficie del sólido catalítico reacciona consumiéndose totalmente, por lo que su concentración es nula. El perfil de concentración cae a cero en la película, siempre que la reacción sea irreversible. Si la reacción fuese reversible, el valor de la concentración caerá al valor de equilibrio sobre la superficie externa del sólido.

En la Figura 5.13 se muestran los perfiles de concentración correspondientes a los dos casos extremos mencionados.

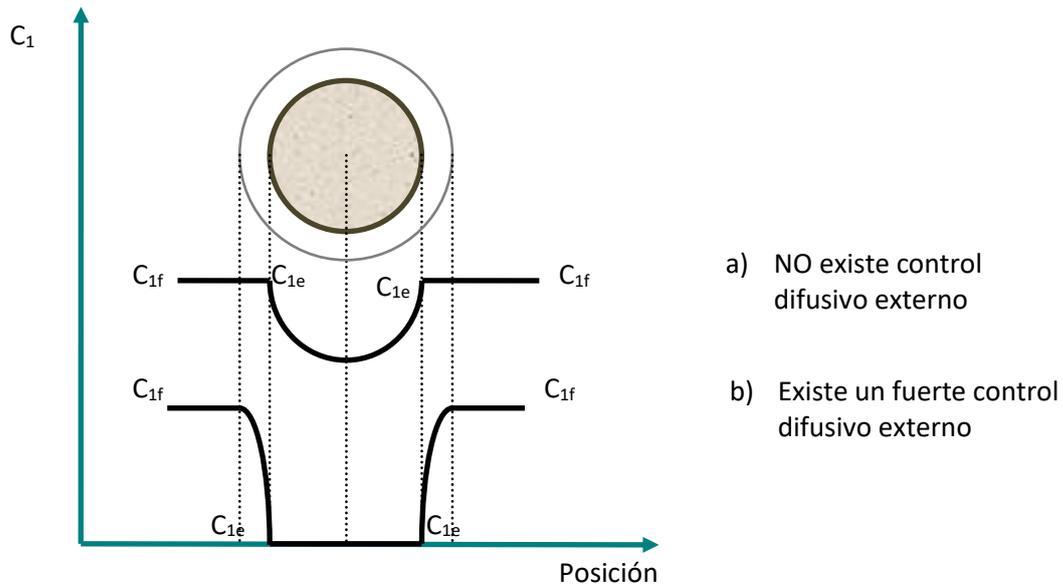


Figura 5.13: Perfiles de concentración para los casos: a) No existe control difusivo externo. b) Existe un fuerte control difusivo externo.

Módulo Experimental Global

También es posible expresar el factor de efectividad global en función del Módulo Experimental Global H_g , que para cinética de 1º orden es:

$$r_{ef} = \eta_g \cdot k \cdot C_{1f}$$

Multiplicando ambos miembros de la ecuación anterior por $\frac{L^2}{D_{1ef} \cdot C_{1f}}$:

$$\eta_g \cdot k \cdot C_{1f} \cdot \frac{L^2}{D_{1ef} \cdot C_{1f}} = r_{ef} \cdot \frac{L^2}{D_{1ef} \cdot C_{1f}}$$

$$\eta_g \cdot L^2 \cdot \frac{k}{D_{1ef}} = L^2 \cdot \frac{r_{ef}}{D_{1ef} \cdot C_{1f}}$$

$$H_g = \eta_g \cdot h^2 = L^2 \cdot \frac{r_{ef}}{D_{1ef} \cdot C_{1f}} \quad 5.24$$

De manera que el Módulo Experimental Global queda en función de variables o parámetros conocidos o medibles experimentalmente. Así, la longitud característica L es conocida, la difusividad efectiva es calculable y la velocidad de reacción efectiva y la concentración en el seno de la fase fluida pueden ser determinadas experimentalmente. Teniendo en cuenta que η_g es función de los números adimensionales h y Bim y que a partir de la ecuación anterior puede calcularse el Módulo Experimental Global H_g , es factible representar mediante un gráfico la relación entre η_g y H_g . Esto se muestra en la Figura 5.14 para cinética de 1º orden, pastilla plana e isotérmica. Como puede observarse, para valores de $Bim \geq 1000$ no existe control de la difusión externa a la pastilla y la curva tiende a la de η versus H sin control externo [7].

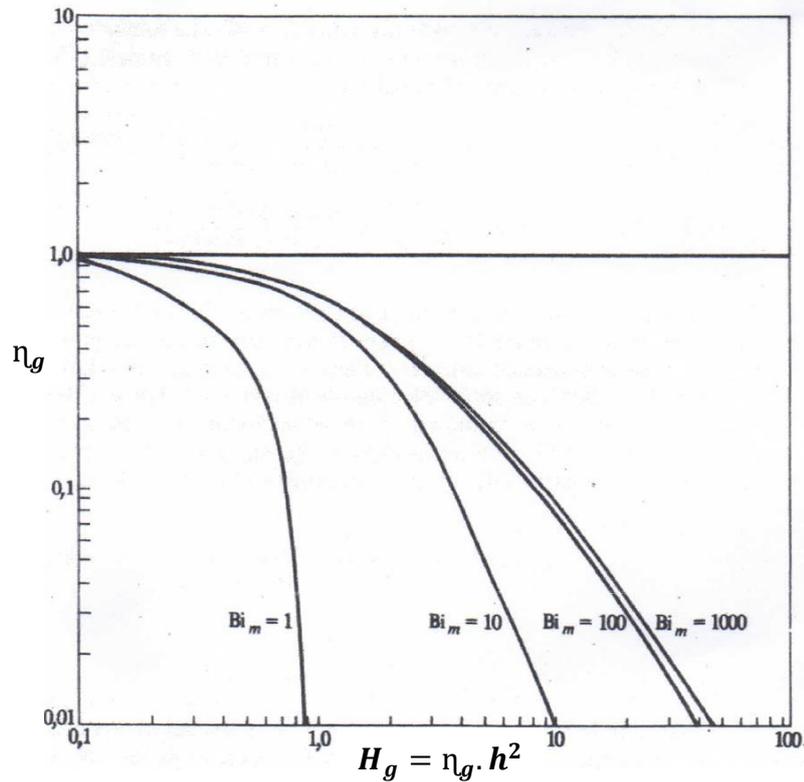


Figura 5.14: η_g versus H_g para varios valores de Bi_m y reacción de 1º orden [7]

5. Sistemas Reaccionantes No Isotérmicos

Cuando dentro de la pastilla existen problemas de transporte de energía, se desarrollan gradientes térmicos en su interior. Los perfiles de temperatura se desarrollan debido a que la conducción de calor no es buena en la partícula.

Para evaluar los efectos difusionales de temperatura y su influencia en el factor de efectividad se deberá realizar un balance conjunto de masa y de calor en un elemento diferencial de la pastilla de catalizador. Ambos balances se encuentran acoplados por la velocidad de reacción.

Consideramos un sistema reaccionante no isotérmico donde se lleva a cabo una reacción irreversible cuya cinética sea del tipo:

$$r = k(T) \cdot f(C_i)$$

Donde las concentraciones C_i pueden vincularse con la concentración del componente guía C_1 , a través de la ecuación algebraica deducida a tal fin.

La velocidad de reacción adimensional es:

$$r^* = \frac{r}{r_e} = \frac{k(T) \cdot f(C_1)}{k(T_e) \cdot f(C_{1e})}$$

$$r^* = \frac{r}{r_e} = \frac{A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right)}{A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T_e}\right)} \cdot T_{isot}^*$$

$$r^* = \exp\left(-\frac{E}{R.T} + \frac{E}{R.T_e}\right) \cdot r_{isot}^*$$

$$r^* = \exp\left(\frac{E}{R.T_e} \cdot \left(1 - \frac{T_e}{T}\right)\right) \cdot r_{isot}^*$$

La temperatura adimensional θ es:

$$\theta = \frac{T - T_e}{T_e} = \delta_T \cdot (\gamma_1 - 1)$$

Reemplazando δ_T , obtenemos una expresión que permite calcular el gradiente térmico que ocurre en la pastilla en función del gradiente de masa:

$$\frac{T - T_e}{T_e} = \frac{-\Delta H r}{\alpha_1} \cdot \frac{D_{1ef} \cdot C_{1e}}{k_{ef} \cdot T_e} \cdot (\gamma_1 - 1)$$

$$\Delta T = T - T_e = \frac{-\Delta H r}{\alpha_1} \cdot \frac{D_{1ef} \cdot C_{1e}}{k_{ef}} \cdot (\gamma_1 - 1)$$

El mayor gradiente térmico se dará cuando la concentración en el poro caiga a cero, es decir, cuando $\gamma_1 = 0$:

$$(\Delta T)_{max} = T - T_e = -\Delta H r \cdot \frac{D_{1ef} \cdot C_{1e}}{k_{ef}}$$

Conociendo la temperatura y la composición en la superficie, se puede evaluar el máximo gradiente térmico y establecer si es importante o no considerar los efectos de transporte de energía dentro de la pastilla catalítica. Es evidente que, si el calor de reacción es bajo o la conductividad térmica es alta, los gradientes térmicos pueden ser despreciados.

Para calcular el factor de efectividad se resuelven los balances de materia y de energía simultáneamente. En este caso no es posible obtener soluciones analíticas. Se emplean los gráficos, que surgen de las soluciones numéricas, para lo cual deben emplearse los siguientes números adimensionales: el Módulo de Thiele, el número de Arrhenius y el parámetro δ_T :

$$h = L \cdot \sqrt{\frac{r_e}{D_{1ef} \cdot C_{1e}}}, \quad A_r = \frac{E}{R \cdot T_e} \quad y \quad \delta_T = \frac{-\Delta H r}{\alpha_1} \cdot \frac{D_{1ef} \cdot C_{1e}}{k_{ef} \cdot T_e}$$

Así, el factor de efectividad para sistemas no isotérmicos será función de tres parámetros:

$$\eta = f(h, A_r, \delta_T)$$

El Módulo de Thiele se calcula con las condiciones de la superficie. δ_T es el cociente entre el máximo de temperatura alcanzado en la pastilla catalítica y la temperatura de la superficie. Es grande para una reacción altamente exotérmica cuando la conducción de calor es pobre comparada con la difusión del reactivo. El número de Arrhenius es proporcional a la energía de activación y es grande cuando la temperatura tiene gran influencia en la velocidad de reacción.

De la expresión matemática correspondiente al número de Prater (δ_T) puede verse que para reacciones exotérmicas $\delta_T < 0$, para reacciones endotérmicas $\delta_T > 0$ y si el sistema es isotérmico $\delta_T = 0$.

En algunos libros se emplea el parámetro δ , que es igual al producto de Ar por δ_T :

$$\delta = A_r \cdot \delta_T$$

Reacciones Endotérmicas

En este tipo de reacciones se produce una disminución del perfil de concentración del componente guía, lo cual provoca una disminución de la velocidad de reacción efectiva. Al mismo tiempo se produce una caída del perfil de temperatura, que conduce también a una disminución de la velocidad de reacción promedio (Figura 5.15).

Dado que el factor de efectividad es:

$$\eta = \frac{r_{ef}}{r_e}$$

Este parámetro, para una reacción endotérmica, será menor que el correspondiente a un sistema isotérmico:

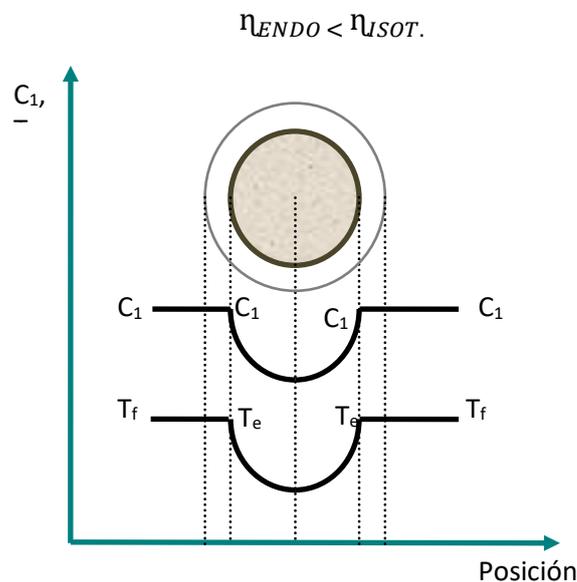


Figura 5.15: Perfiles de concentración y temperatura para una reacción endotérmica

Reacciones Exotérmicas

En este tipo de reacciones se produce una caída del perfil de concentración del componente guía, lo cual conduce a una disminución de la velocidad de reacción efectiva. Sin embargo, ocurre una elevación del perfil de temperatura, que provoca un incremento de la velocidad de reacción efectiva. Este último efecto, por lo general, es

de mayor magnitud, dada la dependencia exponencial de la velocidad de reacción con la temperatura (Figura 5.16).

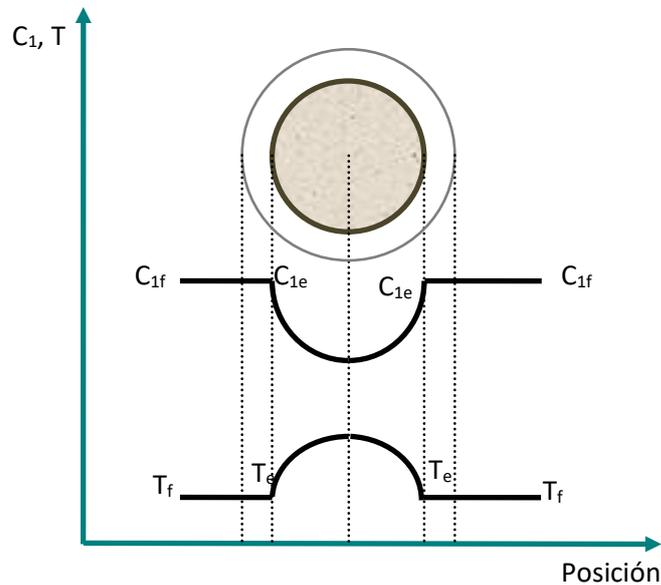


Figura 5.16: Perfiles de concentración y temperatura para una reacción exotérmica. Así, el factor de efectividad para una reacción exotérmica será mayor que el correspondiente a un sistema isotérmico:

$$\eta_{EXO} > \eta_{ISOT}.$$

E incluso puede llegar a ser mayor que 1 ($\eta_{EXO} > 1$), cuando el efecto de la temperatura sea superior, no obstante, desde el punto de vista experimental, no tomará valores excesivamente grandes dado que antes que esto ocurra se produciría el agotamiento del reactivo.

Los efectos contrapuestos de la concentración y temperatura conducen a un efecto de compensación, por el cual el factor de efectividad puede tomar valores cercanos a 1, sin embargo, el proceso se encuentra muy alejado de la situación de control químico.

La **Figura 5.17** muestra el factor de efectividad en función del Módulo de Thiele para una reacción no isotérmica, de 1º orden, en una lámina plana. Se observa un conjunto de curvas para distintos valores del parámetro δ , desde la altamente exotérmica $-\delta = 5$, hasta la altamente endotérmica $\delta = 5$. Un aspecto llamativo en el caso de la reacción exotérmica, como ya se mencionó, es que η puede tener un valor superior a la unidad.

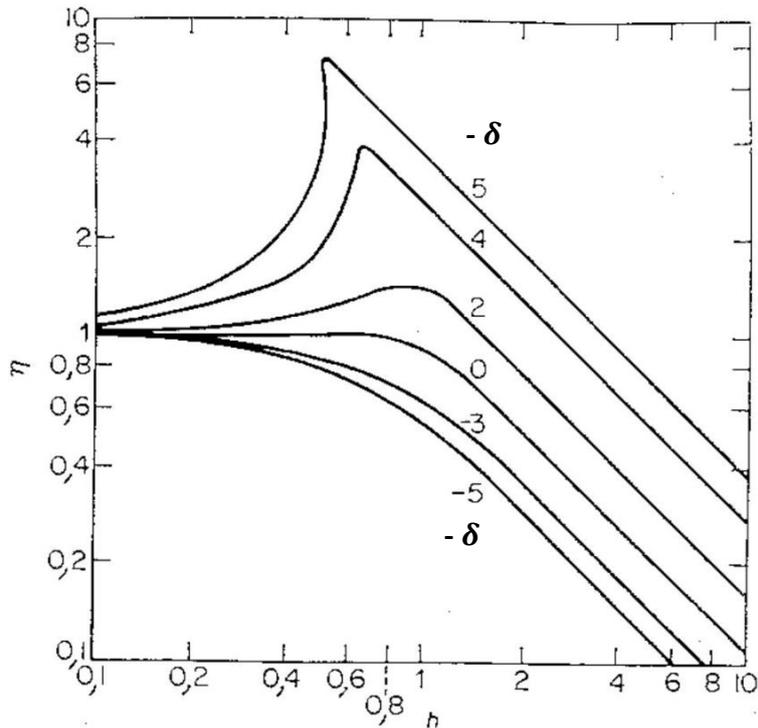


Figura 5.17: Factor de efectividad versus Módulo de Thiele para una reacción no isotérmica, de 1^o orden, en una lámina plana [5-6]

La **Figura 5.18** muestra el factor de efectividad en función del Módulo de Thiele para una reacción no isotérmica y una cinética lineal, en una pastilla esférica, obtenido por simulación numérica [2]. En esta figura la curva correspondiente a $\delta_T = 0$ corresponde al régimen isotérmico. Puede observarse que, para reacciones exotérmicas, el factor de efectividad puede ser mayor a la unidad como se explicó anteriormente. Puede verse también que, para un intervalo estrecho de valores del Módulo de Thiele, se produce una multiplicidad de estados estacionarios, de los cuales los dos estados extremos (A y C) son estables y el estado intermedio (B) es inestable [7]. En la práctica ordinaria es extraño encontrar estos casos. Una revisión de las publicaciones científicas sobre el tema muestra que el máximo valor experimental encontrado para η se encuentra alrededor de 1.6. Valores mayores del factor de efectividad conducirían a un agotamiento del reactivo. Los valores mayores de η que se observan en la figura provienen de la resolución numérica de las ecuaciones acopladas de balance de materia y energía y no de la observación experimental. En esta figura el Módulo de Thiele fue calculado empujando el radio de la esfera como longitud característica. La figura corresponde a un valor del número de Arrhenius igual a 20 y no existe control difusivo externo de materia ni de energía, por lo cual el Biot de materia y energía tienden a infinito.

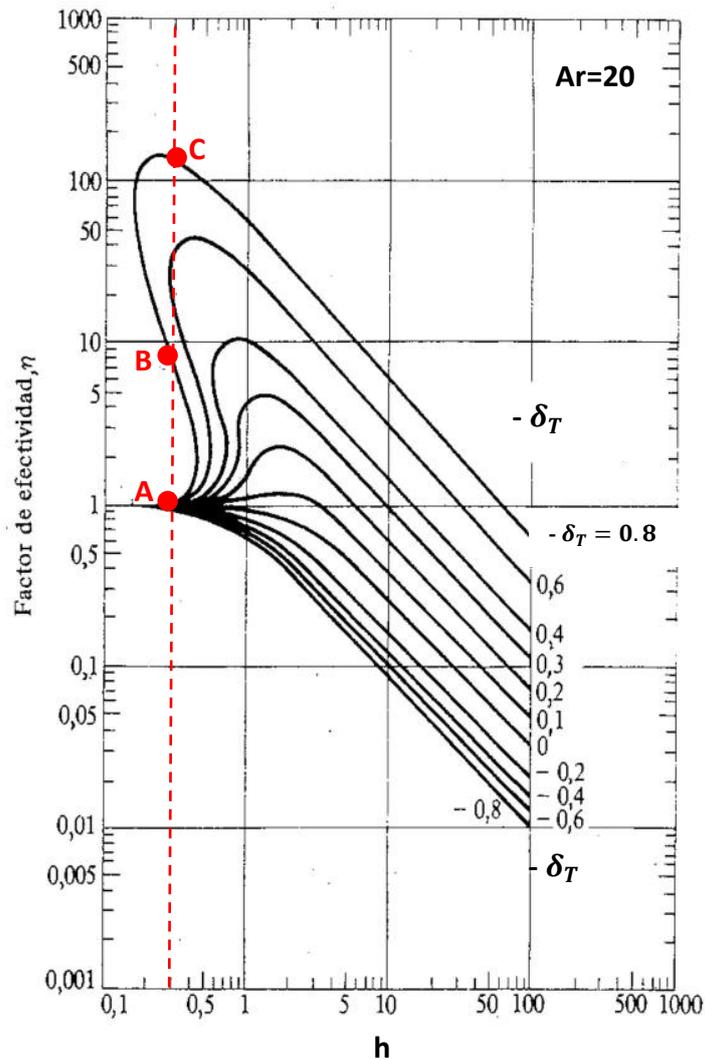


Figura 5.18: Factor de efectividad versus Módulo de Thiele para una reacción no isotérmica, de 1º orden, en una pastilla esférica. $A_r=20$, $Bi_m \rightarrow \infty$, $Bi_h \rightarrow \infty$ [5-6]

La **Figura 5.19** presenta el factor de efectividad para geometría esférica en función del Módulo de Thiele, para distintos valores de δ y el número Ar . Así, las curvas para un dado valor de δ (por ejemplo $\delta = -12$) y distintos valores del número de Arrhenius (40, 30 y 20) se encuentran muy cercanas entre sí. Sin embargo, al modificarse δ_T obtengo un nuevo valor de δ ($\delta = -4$), generándose un nuevo grupo de curvas, alejadas de la anterior, pero que mantienen su cercanía al modificarse el número Ar . De esto se deduce que es mayor la influencia de δ_T que la del número de Arrhenius. En esta figura el Módulo de Thiele fue calculado empelando el radio de la esfera como longitud característica.

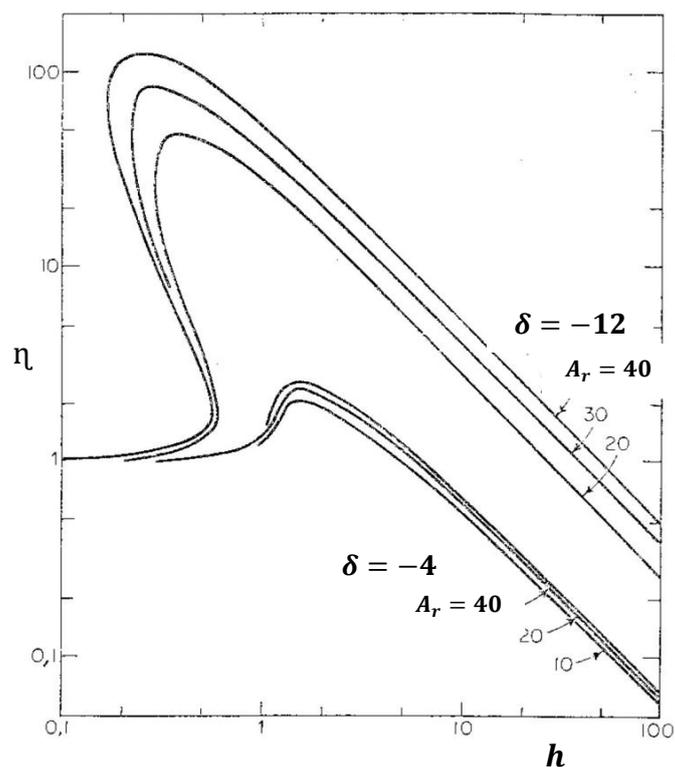


Figura 5.19: Factor de efectividad versus Módulo de Thiele para una reacción no isotérmica, de 1º orden, en una pastilla esférica y diversos valores de δ y A_r [5]

BIBLIOGRAFÍA

1. López Fonseca, R. Tema 6: Catalizadores sólidos. Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU.
https://ocw.ehu.eus/pluginfile.php/3882/mod_resource/content/1/cineticaqui/transparencias-de-los-temas/transparencias_tema_06.pdf
2. Reactores Químicos. CAPITULO 11: Transferencia de masa en procesos con reacciones heterogéneas.
<http://www.criba.edu.ar/cinetica/reactores/Capitulo%2011.pdf>
3. Gonzo E.E.; *“Conceptos básicos sobre los fenómenos de transporte y transformación en catálisis heterogénea”*, 1º Ed. Editorial EUNSa, Salta (2010).
4. Conesa Ferrer, J. A.. Reactores catalíticos Heterogéneos. Diseño de reactores heterogéneos. Universidad de Alicante. (2010).
https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/15296/1/Tema1_catalizadores_rua.pdf
5. Aris, R.; *“Análisis de Reactores”*. Editorial Alhambra, Madrid, (1973).
6. Froment, G., Bischoff, K.; *“Chemical Reactor Analysis and Design”*. Jhon Wiley & Sons, New York, (1990).
7. Carberry, J.J., *“Ingeniería de las Reacciones Químicas y Catalíticas”*. Editorial Geminis, Buenos Aires, (1980).

CAPÍTULO 5
SISTEMAS
HETEROGÉNEOS
SÓLIDO- FLUIDO

PARTE B
SÓLIDO REACTIVO
- FLUIDO

t_{\max}

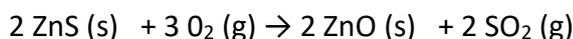
SISTEMAS SÓLIDO REACTIVO (NO CATALÍTICO) – FLUIDO

INTRODUCCIÓN

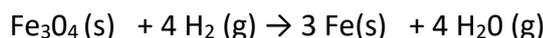
Se denominan reacciones sólido – fluido a las reacciones heterogéneas en las que un gas o un líquido reaccionan con el sólido y lo transforman en producto.

Las reacciones entre sólidos y fluidos juegan un papel de real importancia en procesos tecnológicos industriales de gran interés [1]. Entre ellos podemos mencionar:

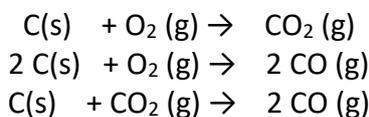
1. Tostación (oxidación) de minerales sulfurados para dar óxidos metálicos; por ejemplo, en la preparación del óxido de cinc, el mineral sulfurado se extrae de la mina, se tritura, se separa de la ganga por flotación, y después se tuesta en un reactor para formar partículas de ZnO, blancas y duras, de acuerdo con la reacción:



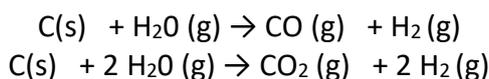
2. Preparación de metales a partir de sus óxidos por reacción en atmósfera reductora. Por ejemplo, el hierro se prepara en un reactor de lecho fluidizado, con funcionamiento continuo, a partir de magnetita triturada hasta el tamaño adecuado, de acuerdo con la reacción:



3. Protección de superficies sólidas por procesos tales como la electrodeposición de metales, como por ejemplo el niquelado y cromado.
En el niquelado, el cátodo es la pieza a niquelar y el ánodo es un bloque de níquel, que se disuelve en la solución electrolítica (solución ácida) y se deposita sobre la pieza a niquelar con el pasaje de la corriente eléctrica.
En el cromado se utiliza una solución de ácido crómico-ácido sulfúrico y se emplea como ánodo plomo o grafito.
4. Reacciones de sustancias carbonosas, tales como briquetas de carbón, madera, etc., con bajo contenido en ceniza, para producir calor, o combustibles para calefacción. Por ejemplo, empleando una cantidad insuficiente de aire se forma:

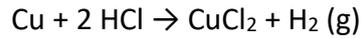


Con vapor de agua se obtiene gas de agua a través de las reacciones:



5. Reacciones de disolución, como por ejemplo la disolución de medicamentos en el fluido gástrico [2-5].

6. Ataque de metales por ácidos.



Dada la amplia gama de casos de diferente índole, es preciso un estudio de los procesos por medio de modelos teóricos que permitan representar de manera sencilla la situación real.

ETAPAS DEL PROCESO

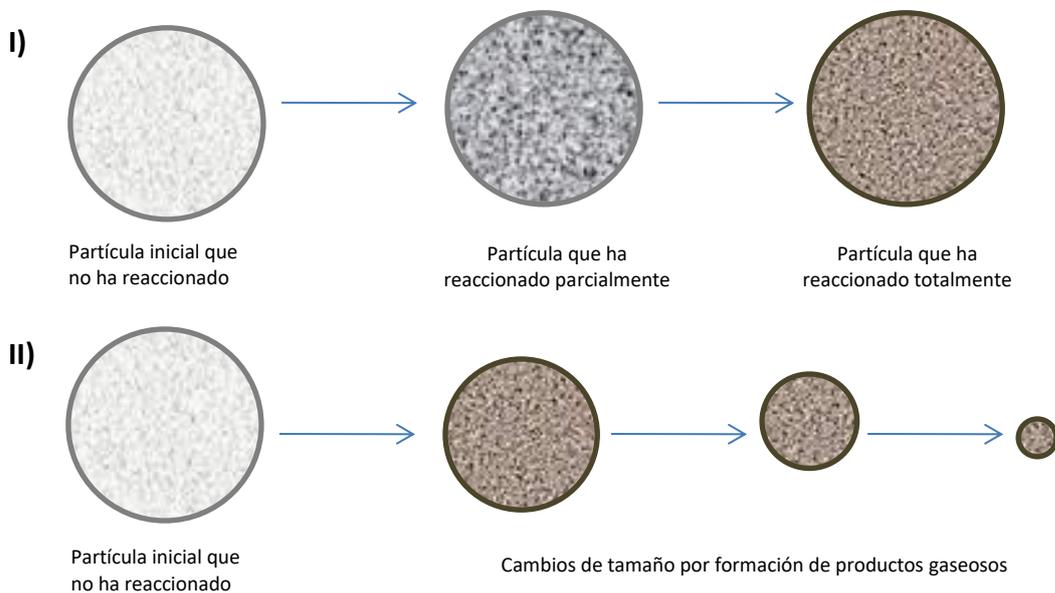
Como en todo proceso que se lleva a cabo en un sistema heterogéneo éste también involucra una serie de etapas que son [6]:

- La transferencia de materia en la fase fluida (gaseosa o líquida).
- La difusión, en los poros del sólido reactivo o sólido producto, del reactivo en fase fluida.
- La reacción química.

Etapas tales como las (b) y (c) pueden llevarse a cabo simultáneamente (en paralelo) o en serie, según el caso y serán tratados a medida que se presenten.

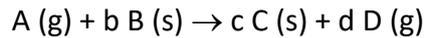
GRUPOS PRINCIPALES DE SISTEMAS REACCIONANTES

Los sistemas reaccionantes pueden dividirse en dos grupos principales, que se muestran en el Esquema 5B.1.

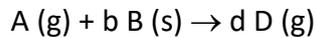


Esquema 5B.1: Evolución en el tiempo de partículas de sólido reactivo [1]

En el grupo I se produce la reacción de sólidos porosos cuyo tamaño total no cambia apreciablemente durante la reacción. En el caso particular mostrado en el esquema (grupo I) la reacción se produce homogéneamente en toda la pastilla. La estequiometría de la reacción es:



En el grupo II, ocurre la gasificación del sólido reactivo, donde este es consumido y no genera ningún sólido producto de la reacción, de modo que su tamaño disminuye a lo largo del tiempo de reacción. La estequiometría de la reacción es:



Para el tratamiento de ambos casos (grupos I y II) debe plantearse un coeficiente estequiométrico del reactivo en fase fluida unitario. En el caso en el que la reacción química no estuviera planteada de este modo, deberá dividirse toda la reacción sobre el coeficiente estequiométrico que presente el reactivo gaseoso/líquido.

GRUPO I: REACCION DE SOLIDOS POROSOS QUE GENERAN UN PRODUCTO SÓLIDO

Entre las reacciones que se realizan en la industria química y metalúrgica existen muchas en las cuales, el sólido (reactivo o producto) no cambia apreciablemente de tamaño durante la reacción. Podemos citar la reducción de óxidos metálicos, la tostación de minerales, la regeneración de catalizadores por combustión del carbón depositado, etc. El análisis de estos sistemas puede realizarse por medio de tres modelos:

- El modelo del frente móvil
- El modelo homogéneo
- El modelo general

Modelo del Frente Móvil [1, 6-8]

Este modelo es aceptable para sólidos no porosos y porosos.

En el primer caso, cuando la porosidad del sólido reactivo sea muy pequeña o nula, el sólido es prácticamente impermeable al reactivo gaseoso (líquido) y la reacción ocurrirá en la superficie expuesta del sólido reactivo y avanzará como un frente.

Sin embargo, el modelo puede aplicarse también, en el caso de sólidos reactivos porosos, cuando la velocidad de reacción es muy rápida y la difusión suficientemente lenta. De esta manera la zona de reacción estará confinada en una capa muy delgada, que es prácticamente la superficie de interfase entre el sólido reactivo y el producto.

Modelo Homogéneo [1, 6]

Si el sólido es suficientemente poroso de manera que el reactivo gaseoso (líquido) pueda difundir libremente hacia el interior del sólido y la velocidad de reacción comparada con la de difusión es tal que el reactivo A ingresa a la pastilla, el modelo del frente móvil no es más aplicable.

La concentración de B puede calcularse como:

$$C_B = \frac{\rho_B}{M_B} (1 - \varepsilon_B)$$

Donde ρ_B es la densidad, M_B el peso molecular y ε_B la porosidad del sólido reactivo B. En estas circunstancias el modelo que mejor se ajusta a estas condiciones es el denominado modelo homogéneo. Esta situación se presenta por ejemplo cuando se

quemar a baja temperatura briquetas de carbón formadas por pequeñas partículas carbonosas compactadas, la reacción se produce homogéneamente en toda la briqueta.

Modelo General

Finalmente, resulta conveniente considerar un modelo intermedio que considere los dos modelos anteriores (casos extremos) que llamaremos modelo general. Este modelo representa una situación intermedia, observándose perfiles de concentración diferentes que representen esta situación.

La Figura 5B.1 muestra los perfiles de concentración del reactivo en fase fluida (A) y del reactivo sólido (B) para los tres modelos mencionados.

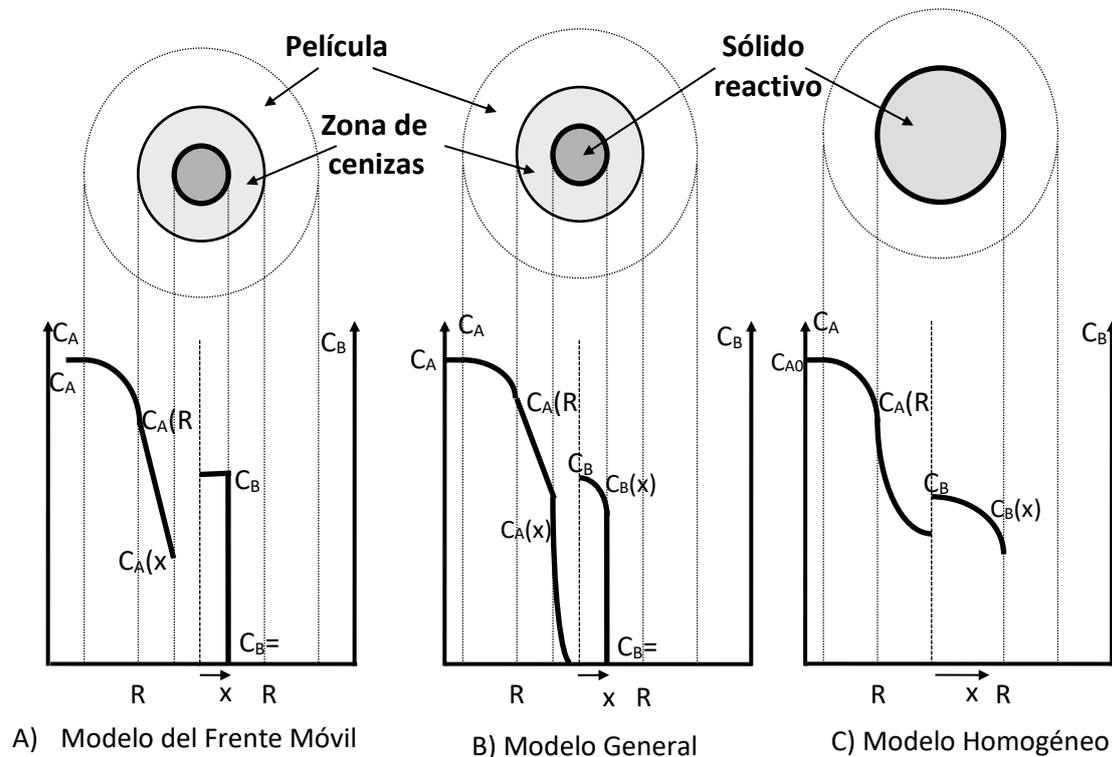


Figura 5B.1: Modelos teóricos para la interpretación de reacciones sólido – fluido, que producen productos sólidos (grupo I).

La zona de cenizas presente en el gráfico representa una porción del material donde se encuentra presente exclusivamente el sólido producto de la reacción y es de naturaleza porosa.

HIPÓTESIS SIMPLIFICANTES

Para la resolución de los distintos modelos en estos sistemas se realizan una serie de suposiciones simplificantes que nos permiten resolver los balances de materia tanto para el reactivo gaseoso (líquido) como para el reactivo sólido.

Las hipótesis que generalmente se realizan son:

- 1) Aproximación de pseudo estado estacionario para el reactivo gaseoso (líquido). Se comprobó que esta aproximación es válida para la mayoría de las reacciones gas - sólido.

En estado estacionario la variación de la concentración de A con el tiempo es nula. Sin embargo, esto no es estrictamente así en este tipo de sistemas, ya que la cantidad de sólido reactivo B se va agotando en función del tiempo. No obstante, se ha demostrado que la aproximación del estado pseudo-estacionario para el reactivo en fase fluida (A) se cumple para la gran mayoría de estos sistemas.

- 2) La velocidad de reacción es dependiente de la concentración del reactivo gaseoso (líquido), y casi siempre de primer orden e independiente de la concentración del reactivo sólido, para el cual se supone actividad unitaria, por tratarse de un sólido puro.

$$r = k_s \cdot C_A$$

$$a_B = 1$$

En estas notas nos abocaremos al estudio del Modelo del Frente Móvil.

MODELO DEL FRENTE MÓVIL

Consideraciones Cinéticas

Consideremos una pastilla de sólido reactivo envuelta por una capa porosa de sólido producto, tal como se indica en la Figura 5B.1 A).

La expresión cinética para la velocidad de reacción, de acuerdo a los conceptos de consistencia termodinámica es:

$$r_s = k_s \cdot C_A - k'_s \cdot C_D^\beta = k_s \left[C_A - \left(\frac{k'_s}{k_s} \cdot C_D^\beta \right) \right] = k_s \left[C_A - \left(\frac{C_D^\beta}{K} \right) \right]$$

función exclusivamente de la concentración de los compuestos gaseosos ya que los sólidos se encuentran en su estado de actividad unidad (si son puros).

Pero para estos casos la constante de equilibrio es sumamente grande (especialmente para los casos de combustiones y tostaciones), por lo cual puede considerarse a la reacción prácticamente irreversible:

$$r_s = k_s \cdot C_A(x) \quad 5B.1$$

siendo r_s la velocidad de reacción por unidad de superficie y la constante cinética k_s tiene por lo tanto unidades de (longitud / tiempo). La concentración de A se evalúa en x , dado que en dicha interfase se produce la reacción química.

Si la pastilla de sólido reactivo tiene un radio inicial R , la velocidad de reacción por unidad de volumen inicial de pastilla, teniendo en cuenta que la reacción se lleva a cabo sobre la superficie de interfase entre el sólido reactivo y el sólido producto; será:

$$r_{V0} = r_{s(x)} \cdot \left(\frac{\psi \cdot x^2}{\varphi \cdot R^3} \right)$$

donde ψ y φ son los factores de forma (ejemplo: para esferas $\psi = 4 \cdot \pi$ y $\varphi = \frac{4}{3} \pi$; por lo tanto $\frac{\psi}{\varphi} = 3$).

Se define el radio adimensional como:

$$\xi = \frac{x}{R}$$

$$r_{V0} = k_s \cdot C_A(x) \cdot \left(\frac{\psi}{\varphi \cdot R}\right) \xi^2$$

Si a $\left(\frac{\psi}{\varphi \cdot R}\right)$ lo multiplicamos y dividimos por R^2 obtenemos:

$$\frac{\psi}{\varphi \cdot R} \frac{R^2}{R^2} = a_{V0}^0$$

Que es el área externa inicial por unidad de volumen inicial.

Y la velocidad de reacción, por unidad de volumen inicial quedará expresada como:

$$r_{V0} = k_s \cdot a_{V0}^0 \cdot C_A(x) \cdot \xi^2 \quad 5B.2$$

Balance de materia para A(g) en la zona de cenizas

Para realizar el balance de materia para el reactivo gaseoso A, en la zona de cenizas, realizamos las siguientes consideraciones:

- Estado pseudo estacionario para el reactivo gaseoso
- No hay flujos convectivos dentro de la zona de cenizas
- No hay reacción química en la zona de cenizas
- Aplicamos el Modelo del Símil homogéneo del sólido poroso

La Figura 5B.2 muestra el perfil de concentración del reactivo en fase fluida en esta zona.

En base a las consideraciones planteadas se obtiene:

$$\nabla \cdot \varphi_D = 0$$

Siendo φ_D la densidad de flujo difusivo en la capa de cenizas.

Integrando en el volumen de la zona de cenizas, entre x e y, siendo “y” el radio variable en esta zona:

$$\int_V \nabla \cdot \varphi_D \cdot dV = 0$$

Aplicando el teorema de Gauss:

$$\int_{a(x)+a(y)} \varphi_D \cdot da = \varphi_D(x) \cdot a_x - \varphi_D(y) \cdot a_y = 0$$

$$\varphi_D(x) \cdot a_x = \varphi_D(y) \cdot a_y = \varphi_D(R) \cdot a_R$$

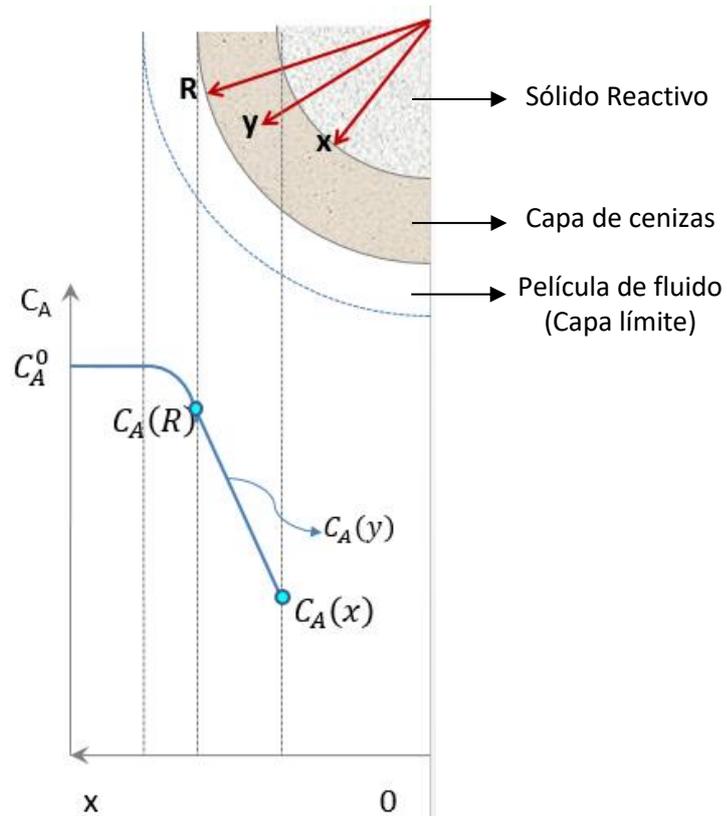


Figura 5B.2: Representación esquemática de los perfiles de concentración en la capa de cenizas y en la película de fluido que rodea a la partícula

Como hemos considerado estado estacionario y que la reacción se produce sobre la interfase sólido reactivo – sólido producto, tenemos:

$$\varphi_D(x) \cdot a_x = \varphi_D(y) \cdot a_y = \varphi_D(R) \cdot a_R = r_s(x) \cdot \Psi \cdot x^2 \quad 5B.3$$

(1°)
(2°)
(3°)
(4°)

Siendo:

$$a_x = \Psi \cdot x^2$$

Dado que conocemos la concentración de A en el seno de la fase fluida (C_A^0), debemos encontrar expresiones que nos relacionen las concentraciones $C_A(x)$, $C_A(y)$ y $C_A(R)$ con C_A^0 .

A tal fin procedemos de la siguiente manera. Igualando el (2°) y (4°) términos de la expresión deducida:

$$\varphi_D(y) = r_s(x) \frac{\Psi \cdot x^2}{\Psi \cdot y^2}$$

La densidad de flujo difusivo en la capa de cenizas viene dada por:

$$\varphi_D(y) = D_{A\text{ef}} \left(\frac{dC_A}{dy} \right)$$

La misma posee signo positivo debido a que C_A crece a medida que x e y crecen (ver Figura 5B.2). Igualando e integrando entre x e y :

$$D_{A\text{ef}} \left(\frac{dC_A}{dy} \right) = r_s(x) \frac{\Psi \cdot x^2}{\Psi \cdot y^2}$$

$$\int_{C_A(x)}^{C_A(y)} dC_A = \int_x^y \frac{r_s(x)}{D_{A\text{ef}}} \cdot \frac{x^2}{y^2} \cdot dy$$

$$C_A(y) - C_A(x) = \frac{r_s(x)}{D_{A\text{ef}}} \cdot x^2 \left[-\frac{1}{y} \right]_x^y$$

Obtenemos la [relación de \$C_A\(x\)\$ con \$C_A\(y\)\$](#) :

$$C_A(y) - C_A(x) = \frac{r_s(x)}{D_{A\text{ef}}} \cdot x^2 \left[\frac{1}{x} - \frac{1}{y} \right]$$

Teniendo en cuenta que cuando $y=R$, $C_A(y) = C_A(R)$:

$$C_A(R) = C_A(x) + \frac{r_s(x)}{D_{A\text{ef}}} \cdot x \left[1 - \frac{x}{R} \right]$$

Debemos tener en cuenta que $r_s(x)$ se encuentra en función de $C_A(x)$:

$$C_A(R) = C_A(x) + \frac{k_s \cdot C_A(x)}{D_{A\text{ef}}} \cdot R \cdot \xi [1 - \xi] = C_A(x) \cdot \left[1 + \frac{k_s \cdot R}{D_{A\text{ef}}} \cdot \xi [1 - \xi] \right]$$

De esta última expresión podemos encontrar finalmente la [relación entre \$C_A\(x\)\$ y \$C_A\(R\)\$](#) :

$$C_A(x) = \frac{C_A(R)}{\left[1 + \frac{k_s \cdot R}{D_{A\text{ef}}} \cdot \xi [1 - \xi] \right]} \quad 5B.4$$

Igualando ahora el (3°) y (4°) términos de la expresión general:

$$\varphi_D(R) \cdot a_R = r_s(x) \cdot \Psi \cdot x^2$$

Y reemplazando la densidad de flujo difusivo de A en función del coeficiente de transferencia de materia:

$$k_c \cdot [C_A^0 - C_A(R)] \Psi \cdot R^2 = r_s(x) \cdot \Psi \cdot x^2$$

Despejando la diferencia de concentraciones:

$$[C_A^0 - C_A(R)] = \frac{r_s(x)}{k_c} \cdot \xi^2$$

A continuación, reemplazaremos k_c en función del número de Sherwood, para pastillas esféricas cuya expresión viene dada por:

$$Sh = \frac{k_c \cdot R}{D_A} = 1 + 0,345 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}$$

De manera que $C_A(R)$ es:

$$C_A(R) = C_A^0 - \frac{r_s(x) \cdot R}{Sh \cdot D_A} \cdot \xi^2$$

Reemplazando $C_A(R)$ en la Ecuación 5B.4:

$$C_A(x) = \frac{C_A^0 - \frac{r_s(x) \cdot R}{Sh \cdot D_A} \cdot \xi^2}{1 + \frac{k_s \cdot R}{D_{Aef}} \cdot \xi [1 - \xi]}$$

Reordenando y reemplazando $r_s(x)$ en función de $C_A(x)$:

$$C_A(x) \cdot \left[1 + \frac{k_s \cdot R}{D_{Aef}} \cdot \xi (1 - \xi) \right] + \frac{k_s \cdot C_A(x) \cdot R}{Sh \cdot D_A} \cdot \xi^2 = C_A^0$$

Podemos encontrar la [relación entre \$C_A\(x\)\$ y \$C_A^0\$](#) :

$$C_A(x) = \frac{C_A^0}{\left[1 + \frac{k_s \cdot R}{D_{Aef}} \cdot \xi (1 - \xi) + \frac{k_s \cdot R}{Sh \cdot D_A} \cdot \xi^2 \right]}$$

Definimos dos nuevos **números adimensionales**:

- ❖ Biot en la película de fluido (B_F)
- ❖ Biot en la capa de cenizas (B_C)

$$B_F = \frac{k_s \cdot R}{Sh \cdot D_A} = \frac{k_s}{k_c} \quad y \quad B_C = \frac{k_s \cdot R}{D_{Aef}}$$

Con lo cual, la expresión $C_A(x)$ queda:

$$C_A(x) = \frac{C_A^0}{[1 + B_C \cdot \xi(1 - \xi) + B_F \cdot \xi^2]}$$

Determinación de la velocidad de reacción por unidad de volumen inicial

A partir de la Ecuación 5B.2:

$$r_{V0} = k_s \cdot a_{V0}^0 \cdot C_A(x) \cdot \xi^2$$

Y reemplazando $C_A(x)$ en función de C_A^0 (conocida o medible experimentalmente), resulta:

$$r_{V0} = \frac{k_s \cdot a_{V0}^0 \cdot C_A^0 \cdot \xi^2}{[1 + B_C \cdot \xi(1 - \xi) + B_F \cdot \xi^2]}$$

Pero al inicio de la reacción, la velocidad de reacción inicial, por unidad de volumen inicial es:

$$r_{V0}^0 = k_s \cdot a_{V0}^0 \cdot C_A^0$$

Con lo cual r_{V0} resulta:

$$r_{V0} = \frac{r_{V0}^0 \cdot \xi^2}{[1 + B_C \cdot \xi(1 - \xi) + B_F \cdot \xi^2]} \quad 5B.5$$

Analizaremos a continuación la influencia de los fenómenos que pueden controlar el proceso. En primer lugar, realizaremos un análisis comparativo del control de transferencia externa de materia y el control en la capa de cenizas. Para esto compararemos el número de Biot en el fluido con el número de Biot en las cenizas:

$$\frac{B_F}{B_C} = \frac{\frac{k_s \cdot R}{Sh \cdot D_A}}{\frac{k_s \cdot R}{D_{Aef}}} = \frac{D_{Aef}}{Sh \cdot D_A} = \frac{D_A \cdot \varepsilon}{\tau \cdot Sh \cdot D_A} = \frac{\varepsilon}{\tau \cdot Sh}$$

La porosidad ε es un parámetro menor que 1, el parámetro que representa el efecto conjunto de la tortuosidad y el factor de constricción τ , por lo general oscila entre 2 y 10. Y finalmente, el número de Sherwood para esferas sumergidas posee como valor mínimo 1. De manera que:

$$0 < \frac{B_F}{B_C} < 1$$

Vale decir que:

$$B_C > B_F$$

Esto significa que, si existe control de transferencia de masa externo, el control en la zona de cenizas será aún mayor.

Analicemos ahora el caso en el cual no existe control de transferencia de masa externa, es decir D_A y k_c son muy grandes, por lo tanto, $B_F \rightarrow 0$.

En este caso la velocidad de reacción por unidad de volumen inicial es:

$$r_{V0} = \frac{r_{V0}^0 \cdot \xi^2}{[1 + B_C \cdot \xi(1 - \xi)]}$$

Y el cociente entre r_{V0} y r_{V0}^0 , que nos permite analizar cómo se modifica la velocidad de reacción durante el proceso con relación a la velocidad en el instante inicial es:

$$\frac{r_{V0}}{r_{V0}^0} = \frac{\xi^2}{[1 + B_C \cdot \xi(1 - \xi)]}$$

En la Figura 5B.3 se representa el cociente entre r_{V0}/r_{V0}^0 en función del radio adimensional ξ .

Si consideramos que no existe control en la zona de cenizas, la difusividad efectiva será muy grande y B_C tenderá a cero, con lo cual el cociente de las velocidades de reacción viene dado por:

$$\frac{r_{V0}}{r_{V0}^0} = \xi^2$$

Esta es la ecuación de una parábola, que corresponde a la curva de $B_C=0$ en el gráfico. En el instante inicial $x=R$, $\xi = 1$ y $r_{V0} = r_{V0}^0$, mientras que cuando se agota el sólido reactivo B, $x=0$, $\xi = 0$ y la velocidad de reacción por unidad de volumen inicial (r_{V0}) es nula.

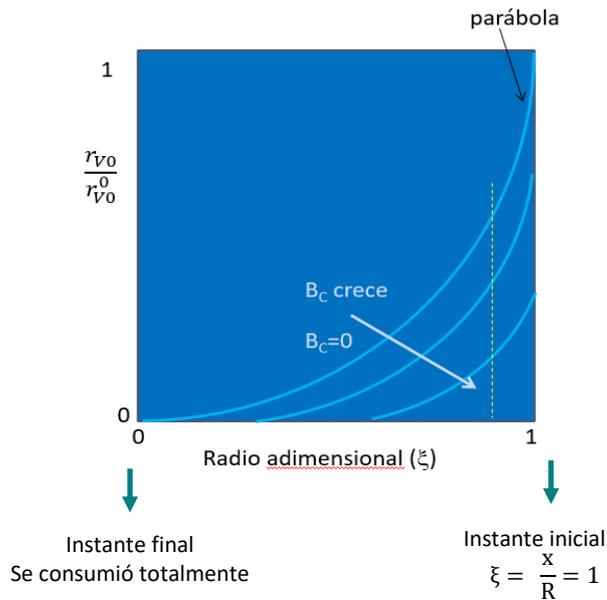


Figura 5B.3: Efecto del número adimensional B_c sobre la velocidad de reacción relativa r_{v0}/r_{v0}^0

Para valores de $B_c > 0$ observamos curvas que se desplazan hacia la sección inferior derecha del gráfico, sin embargo, en el denominador de la expresión $B_c \cdot \xi(1 - \xi)$ es igual a cero, tanto para $\xi = 1$, como para $\xi = 0$.

Estas curvas nos permiten analizar la influencia del control difusivo en la zona de cenizas sobre la velocidad de reacción. Veamos por ejemplo lo que ocurre para un valor del radio adimensional ξ tal como el indicado por la línea de puntos en el gráfico, esto es para un determinado consumo del sólido reactivo B. Se observa que la velocidad de reacción por unidad de volumen inicial es mayor para la curva correspondiente a $B_c=0$ y luego disminuye a medida que el valor de B_c crece. Es decir que, cuanto menor es la influencia del control difusivo en la capa de cenizas, mayor será la velocidad de reacción.

Análisis de las resistencias al flujo en las distintas zonas [8]

Teniendo en cuenta que realizamos el análisis del sistema en estado pseudo estacionario para el reactivo gaseoso (líquido) y la Ecuación 5B.5:

$$r_{v0} = \frac{r_{v0}^0 \cdot \xi^2}{[1 + B_c \cdot \xi(1 - \xi) + B_f \cdot \xi^2]}$$

Para una pastilla esférica el área inicial por unidad de volumen inicial es:

$$a_{v0}^0 = \frac{4 \cdot \pi \cdot R^2}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3} = \frac{3}{R}$$

El flujo molar total será:

$$N_A = r_{v0} \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot R^3 = \frac{4}{3} \pi \cdot R^3 \cdot k_s \cdot \frac{3}{R} \cdot \frac{C_A^0 \cdot \xi^2}{\left[1 + \frac{k_s \cdot R}{D_{Aef}} \cdot \xi(1 - \xi) + \frac{k_s \cdot R}{Sh \cdot D_A} \cdot \xi^2\right]}$$

Si dividimos numerador y denominador sobre k_s y tenemos en cuenta que:

$$Sh = \frac{k_c \cdot R}{D_A}$$

$$N_A = 4 \cdot \pi \cdot R^2 \frac{C_A^0 \cdot \xi^2}{\left[\frac{1}{k_s} + \frac{R}{D_{Aef}} \cdot \xi(1 - \xi) + \frac{1}{k_c} \cdot \xi^2 \right]} \quad 5B.6$$

Esta ecuación puede analizarse desde dos puntos de vista:

- Considerando la densidad de flujo total en $x=R$ (interfase fluido – sólido) constante.
- Considerando la densidad de flujo en $x=x$ (interfase sólido reactivo – sólido producto) constante.

En el Caso a):

$$\frac{N_A}{4 \cdot \pi \cdot R^2} = \frac{C_A^0 \cdot \xi^2}{\left[\frac{1}{k_s} + \frac{R}{D_{Aef}} \cdot \xi(1 - \xi) + \frac{1}{k_c} \cdot \xi^2 \right]}$$

$$\frac{N_A}{4 \cdot \pi \cdot R^2} = \frac{C_A^0}{\left[\frac{1}{k_s \cdot \xi^2} + \frac{R}{D_{Aef}} \cdot \frac{(1 - \xi)}{\xi} + \frac{1}{k_c} \right]} = k_{total} \cdot C_A^0$$

Donde:

k_{total} : Es el coeficiente global de transferencia, igual a la inversa de la resistencia instantánea:

$$\frac{1}{k_{total}} = \frac{1}{k_s \cdot \xi^2} + \frac{R}{D_{Aef}} \cdot \frac{(1 - \xi)}{\xi} + \frac{1}{k_c} \quad 5B.7$$

$\frac{1}{k_s \cdot \xi^2}$: Resistencia a la velocidad de avance de la reacción interfacial para geometría esférica.

$\frac{R}{D_{Aef}} \cdot \frac{(1 - \xi)}{\xi}$: Resistencia a la difusión en la zona de cenizas.

$\frac{1}{k_c}$: Resistencia a la transferencia de materia en la película gaseosa.

Puede verse que, las resistencias dependen de los parámetros que caracterizan a cada uno de los fenómenos que ocurren: la constante cinética de velocidad de reacción, la difusividad efectiva del reactivo gaseoso/líquido en la capa de cenizas y el coeficiente de transferencia de materia. También se ven afectadas por el avance de la reacción a lo

largo del tiempo, a través del radio adimensional ξ , que disminuye al proceder la reacción.

La reacción química depende del área de interfase, la cual va disminuyendo a medida que avanza el frente de reacción. Como la densidad de flujo de A se mantiene constante en $x=R$ y el área disponible para la reacción disminuye, aumenta la resistencia al consumo por reacción química, a lo largo del proceso.

En el Caso b):

$$N_A = 4 \cdot \pi \cdot R^2 \frac{C_A^0 \cdot \xi^2}{\left[\frac{1}{k_s} + \frac{R}{D_{Aef}} \cdot \xi(1 - \xi) + \frac{1}{k_c} \cdot \xi^2 \right]}$$

$$N_A = 4 \cdot \pi \cdot (R^2 \cdot \xi^2) \cdot \frac{C_A^0}{\left[\frac{1}{k_s} + \frac{R}{D_{Aef}} \cdot \xi(1 - \xi) + \frac{1}{k_c} \cdot \xi^2 \right]}$$

$$N_A = 4 \cdot \pi \cdot x^2 \cdot \frac{C_A^0}{\left[\frac{1}{k_s} + \frac{R}{D_{Aef}} \cdot \xi(1 - \xi) + \frac{1}{k_c} \cdot \xi^2 \right]}$$

$$\frac{N_A}{4 \cdot \pi \cdot x^2} = \frac{C_A^0}{\left[\frac{1}{k_s} + \frac{R}{D_{Aef}} \cdot \xi(1 - \xi) + \frac{1}{k_c} \cdot \xi^2 \right]} = k'_{total} \cdot C_A^0$$

En este caso la resistencia instantánea es:

$$\frac{1}{k'_{total}} = \frac{1}{k_s} + \frac{R}{D_{Aef}} \cdot \xi(1 - \xi) + \frac{1}{k_c} \cdot \xi^2 \quad 5B.8$$

$\frac{1}{k_s}$: Resistencia a la velocidad de avance de la reacción interfacial.

$\frac{R}{D_{Aef}} \cdot \xi(1 - \xi)$: Resistencia a la difusión en la zona de cenizas.

$\frac{1}{k_c} \cdot \xi^2$: Resistencia a la transferencia de materia en la película gaseosa.

En este caso, al analizar bajo condiciones donde el flujo total por unidad de superficie de interfase de reacción instantánea es constante, la resistencia en la interfase debido a la reacción química es también constante.

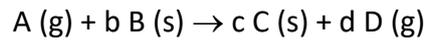
Cálculo de Diseño

Una de las variables de mayor interés en estos procesos es el tiempo necesario para consumir una dada cantidad de sólido o alcanzar una dada conversión del mismo.

Si definimos como C_{Bs} como la concentración molar del reactivo sólido, que puede calcularse si se conoce la porosidad ε_B , la densidad del sólido ρ_B y su peso molecular M_B como:

$$C_B = \frac{\rho_B}{M_B} (1 - \varepsilon_B)$$

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción:



Planteamos el Balance de materia para el reactivo A:

$$N_A = r_{V0} \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot R^3$$

El Balance de materia para B nos dice, de acuerdo a la estequiometria de la reacción, que N_B es b veces N_A y es igual a la disminución del volumen de sólido reactivo en función del tiempo:

$$N_B = b \cdot N_A = b \cdot r_{V0} \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot R^3 = -C_{Bs} \frac{dV}{dt}$$

$$V = \frac{4}{3} \pi \cdot R^3$$

Si consideramos que el volumen es variable, dV será:

$$dV = 4 \cdot \pi \cdot x^2 \cdot dx$$

Reemplazando en la expresión del flujo e introduciendo el radio adimensional:

$$b \cdot r_{V0} \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot R^3 = -C_{Bs} 4 \cdot \pi \cdot R^3 \cdot \xi^2 \frac{d\xi}{dt}$$

$$\frac{b \cdot r_{V0}}{3} = -C_{Bs} \cdot \xi^2 \frac{d\xi}{dt}$$

Separando variables e integrando:

$$\int_0^t dt = -\frac{3 \cdot C_{Bs}}{b} \int_1^\xi \frac{\xi^2}{r_{V0}} d\xi$$

Reemplazando r_{V0} :

$$t = \frac{3 \cdot C_{Bs}}{b \cdot r_{V0}^0} \int_\xi^1 [1 + B_C \cdot \xi(1 - \xi) + B_F \cdot \xi^2] d\xi$$

$$t = \frac{3 \cdot C_{Bs}}{b \cdot r_{V0}^0} \left[(1 - \xi) + \frac{B_C}{2} (1 - \xi^2) - \frac{B_C}{3} (1 - \xi^3) + \frac{B_F}{3} (1 - \xi^3) \right] \quad 5B.9$$

Si definimos la fracción de sólido reactivo convertido o grado de conversión X como:

$$X = \frac{V(R) - V(x)}{V(R)} = 1 - \xi^3$$

De donde el radio adimensional es:

$$\xi = (1 - X)^{1/3} \quad 5B.10$$

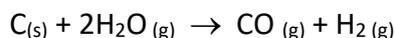
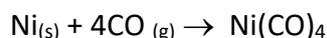
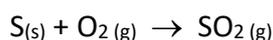
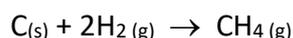
Por lo general se determina experimentalmente la variación del peso del sólido reactivo en función del tiempo: es decir, la masa inicial de la pastilla y la masa al tiempo t . Las masas permiten determinar el grado de conversión X y el radio adimensional ξ . Luego con la Ecuación 5B.9 es posible determinar el tiempo necesario para alcanzar tal conversión. Por otra parte, conociendo el grado de conversión y el tiempo, podrían determinarse otros parámetros cinéticos o de transporte del proceso.

GRUPO II: SÓLIDOS QUE SE GASIFICAN COMPLETAMENTE

Una representación esquemática de la gasificación (disolución) completa de un sólido poroso viene dada por la siguiente reacción:



Algunos ejemplos prácticos que involucran la gasificación completa de un sólido son:



Etapas involucradas en el proceso

Las etapas involucradas en el proceso de gasificación son:

- ❖ transferencia de materia en la fase gaseosa
- ❖ difusión en los poros
- ❖ reacción química en la superficie del sólido

Los sistemas reaccionantes que involucran gasificación pueden ser clasificados en tres grupos, dependiendo de cuales de las etapas mencionadas es la controlante de la velocidad del proceso. La Figura 5B.4 que representa la variación del logaritmo de la velocidad de consumo en función de $1/T$, muestra las etapas controlantes en los distintos rangos de temperatura [9-10].

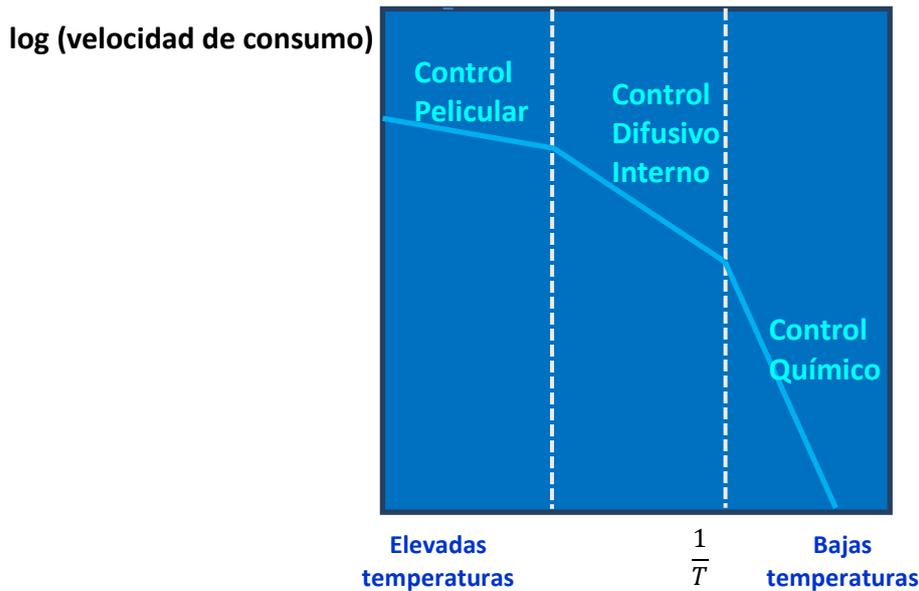


Figura 5B.4: Influencia de la temperatura sobre el fenómeno que controla el proceso (Reacción química, difusión interna y transferencia externa)

A elevados valores de $1/T$, que corresponden a bajas temperaturas, la velocidad de reacción es baja y estamos en una región de control químico. En un rango intermedio de temperaturas cobra importancia el control difusivo en la capa de cenizas. Finalmente, a bajos valores de $1/T$, que corresponden a temperaturas muy elevadas el control corresponde al proceso de transferencia externa de materia.

A partir de la pendiente de la recta en la región de control químico es posible obtener la Energía de activación intrínseca de la reacción, siendo la pendiente igual a $(-E/R)$.

SÓLIDOS POROSOS QUE SE GASIFICAN

La Figura 5B.5 muestra los perfiles de concentración del reactivo gaseoso (líquido) que reacciona con un sólido B poroso en los casos en que distintas etapas del proceso resultan controlantes del mismo. Así podemos mencionar:

- Control Cinético Químico (resistencia externa e interna a la difusión despreciable).
- Control por resistencia interna y reacción química (resistencia externa despreciable).
- Control por transferencia externa de materia.

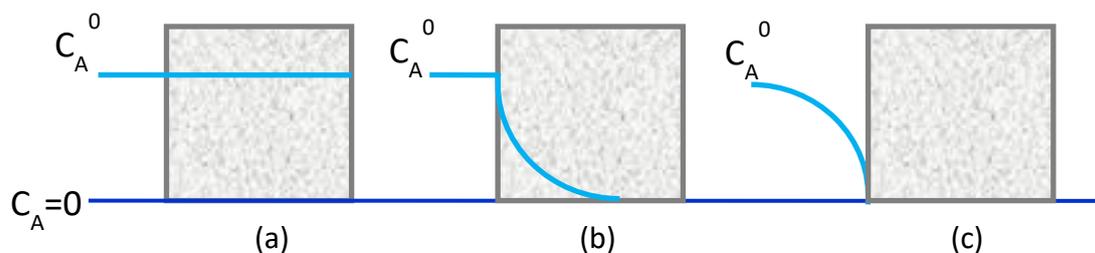


Figura 5B.5: Perfiles de concentración de A en su reacción con un sólido poroso B que se gasifica, acorde al fenómeno que controla el proceso.

Caso a): Control Químico [1, 6]- Partículas con poros que se agrandan

En este caso la velocidad de todo el proceso es controlada por la reacción química siendo la concentración del reactivo gaseoso uniforme en todo el sólido poroso. Esto sugiere que todo el sólido poroso reaccionará uniformemente en todo su volumen, su tamaño físico no variará, pero el consumo gradual del sólido llevará a un incremento de la porosidad interna. Esto ocasionará una progresiva ampliación de los poros hasta que toda la estructura del sólido colapse.

El Modelo empleado en estos sistemas depende de las suposiciones realizadas tanto para la estructura porosa inicial como para los cambios que ocurren durante la reacción. Así, Petersen consideró un sólido con poros cilíndricos, uniformes y paralelos, tal como se muestra en la Figura 5B.6.

En este sistema la porosidad varía en función del tiempo, lo que ocasiona una modificación en el radio de los poros.

El volumen inicial de la pastilla está conformado por:

- El Volumen inicial de poros (V_{p0})
- El Volumen inicial de sólido (V_{s0})

El volumen inicial de poros puede expresarse como:

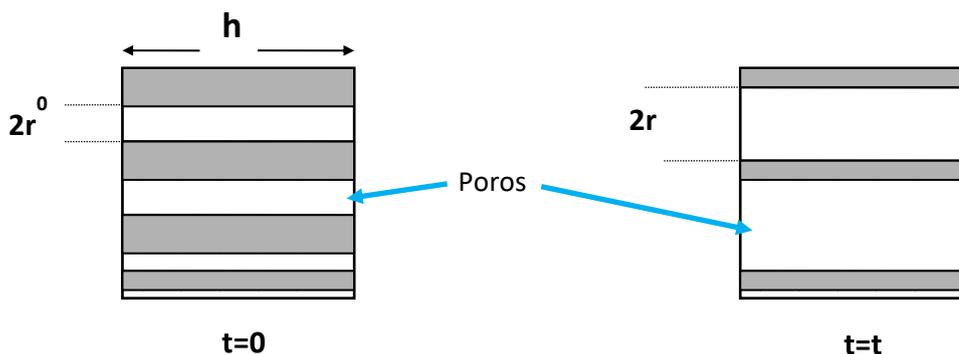


Figura 5B.6: Representación esquemática del Modelo de Petersen

$$V_{p0} = V_{total} \cdot \varepsilon_0$$

Donde ε_0 es la porosidad inicial del sólido reactivo.

El volumen inicial de sólido es:

$$V_{s0} = V_{total} \cdot (1 - \varepsilon_0)$$

En tanto que el volumen de sólido al tiempo t es:

$$V_s = V_{total} \cdot (1 - \varepsilon)$$

La conversión del sólido reactivo B, puede expresarse en función de las porosidades como:

$$X = \frac{V_{s0} - V_s}{V_{s0}} = \frac{(1 - \varepsilon^0) - (1 - \varepsilon)}{(1 - \varepsilon^0)}$$

Si planteamos el Balance de materia para el reactivo A en fase fluida, el flujo de A es igual a la velocidad de reacción superficial por la superficie de los poros (S_p); debemos tener en cuenta que al existir control químico la concentración de A se mantiene constante e igual a C_{A0} y que la reacción es de 1° orden e irreversible:

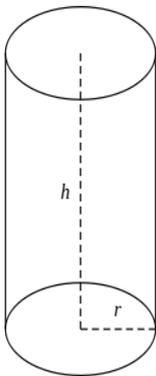
$$N_A = k_s \cdot C_{A0} \cdot S_p$$

El Balance de materia para B muestra que el flujo de B es b veces el flujo de A, de acuerdo a la estequiometría de la reacción, e igual al incremento del volumen de los poros (V_p):

$$N_B = b \cdot k_s \cdot C_{A0} \cdot S_p = C_{Bs} \cdot \frac{dV_p}{dt}$$

Donde C_{Bs} es la concentración molar de B en el sólido no poroso, puesto que la porosidad se tiene en cuenta independientemente en la variación del volumen de los poros (dV_p).

Superficie y Volumen de poros



La superficie de los poros, sin tener en cuenta las bases, es:

$$S_p = N_p \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot h$$

El volumen de los poros viene dado por:

$$V_p = N_p \cdot \pi \cdot r^2 \cdot h$$

Donde:

N_p : Es el número total de poros.

r: el radio variable.

h: la altura.

$$dV_p = N_p \cdot 2 \cdot \pi \cdot h \cdot r \cdot dr$$

Y el cociente de dV_p sobre S_p :

$$\frac{dV_p}{S_p} = \frac{N_p \cdot 2 \cdot \pi \cdot h \cdot r \cdot dr}{N_p \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot h} = dr$$

Reemplazando este cociente en el Balance de materia:

$$b \cdot k_s \cdot C_{A0} \cdot S_p = C_{Bs} \cdot \frac{dV_p}{dt}$$

$$b \cdot k_s \cdot C_{A0} = C_{Bs} \cdot \frac{dr}{dt}$$

5B.11

Variación de la porosidad con el tiempo

La porosidad al tiempo t es:

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_{total}}$$

El cociente de V_p sobre S_p :

$$\frac{V_p}{S_p} = \frac{N_p \cdot \pi \cdot r^2 \cdot h}{N_p \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot h} = \frac{r}{2}$$

$$V_p = S_p \cdot \frac{r}{2}$$

El número de poros es igual al volumen total inicial de poros sobre el volumen inicial de un poro:

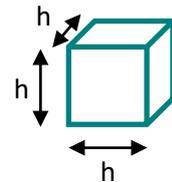
$$N_p = \frac{V_{p0}}{V_{de\ un\ poro\ (0)}} = \frac{h^3 \cdot \varepsilon_0}{\pi \cdot r_0^2 \cdot h} = \frac{h^2 \cdot \varepsilon_0}{\pi \cdot r_0^2}$$

Luego S_p , reemplazando el número total de poros queda:

$$S_p = N_p \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot h = \frac{h^2 \cdot \varepsilon_0}{\pi \cdot r_0^2} \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot h = \frac{2 \cdot h^3 \cdot \varepsilon_0 \cdot r}{r_0^2}$$

El volumen total de la pastilla es:

$$V_{total} = h^3$$



$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_{total}} = S_p \cdot \frac{r}{2 \cdot V_{total}} = \frac{2 \cdot h^3 \cdot \varepsilon_0 \cdot r}{r_0^2} \cdot \frac{r}{2 \cdot h^3} = \frac{\varepsilon_0 \cdot r^2}{r_0^2}$$

Y la variación de ε con el tiempo:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 2 \cdot \frac{\varepsilon_0 \cdot r}{r_0^2} \cdot \frac{dr}{dt}$$

Variación de la conversión con el tiempo

Habíamos visto que:

$$X = \frac{V_{s0} - V_s}{V_{s0}} = \frac{(1 - \varepsilon^0) - (1 - \varepsilon)}{(1 - \varepsilon^0)} = \frac{\varepsilon - \varepsilon^0}{(1 - \varepsilon^0)}$$

La variación de la conversión con el tiempo es:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{(1 - \varepsilon^0)} \cdot \frac{d\varepsilon}{dt}$$

Reemplazando $d\varepsilon/dt$:

$$(1 - \varepsilon^0) \cdot \frac{dX}{dt} = 2 \cdot \frac{\varepsilon_0 \cdot r}{r_0^2} \cdot \frac{dr}{dt} \quad 5B.12$$

Para tiempos muy cortos de reacción, la Ecuación 5B.12 se transforma en:

$$(1 - \varepsilon^0) \cdot \frac{dX}{dt} = 2 \cdot \frac{\varepsilon_0}{r_0} \cdot \frac{dr}{dt}$$

Y teniendo en cuenta el Balance de materia, Ecuación 5B.11:

$$(1 - \varepsilon^0) \cdot \frac{dX}{dt} = 2 \cdot \frac{\varepsilon_0}{r_0} \cdot \frac{b \cdot k_s \cdot C_{A0}}{C_{Bs}}$$

Separando variables e integrando:

$$dt = \frac{(1 - \varepsilon_0) \cdot r_0 \cdot C_{Bs}}{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot b \cdot k_s \cdot C_{A0}} \cdot dX$$

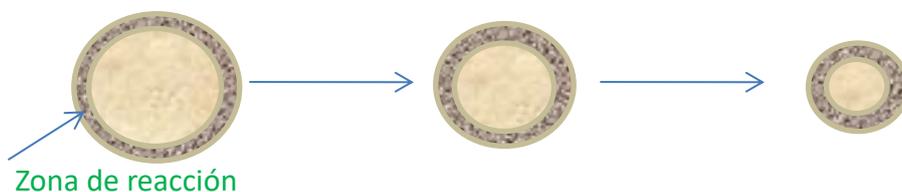
$$t = \frac{X \cdot (1 - \varepsilon_0) \cdot r_0 \cdot C_{Bs}}{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot b \cdot k_s \cdot C_{A0}} \quad 5B.13$$

Caso b): Control por difusión interna

En este apartado se presenta el caso de control por difusión interna; el mismo no corresponde a la situación planteada en la Figura 5B.5 (b), ya que aquel se refiere a un control mixto por reacción química y difusión interna.

La partícula sólida va reduciendo su tamaño, como se observa en el Esquema 5B.2, debido a la reacción que se lleva a cabo en una zona próxima a la superficie externa, mientras que el interior de la misma permanece sin reaccionar [6].

Cuando la velocidad de reacción es rápida comparada con la velocidad de difusión en los poros, el reactivo en fase fluida, es consumido rápidamente cuando se pone en contacto con el sólido poroso reactivo. Así, la zona de reacción es confinada a una fina capa en la superficie externa del sólido, pero no a la interfase sólido – fluido como ocurre en el modelo del Frente Móvil. Otra diferencia fundamental con el último modelo mencionado es que en aquel el volumen de la pastilla permanece constante, mientras que en el caso en estudio el sólido se gasifica, por lo que su volumen va disminuyendo. Podemos visualizar la situación a través del Esquema 5B.2.



Esquema 5B.2: Evolución en el tiempo de la reacción de un sólido poroso que se gasifica, con control por difusión interna

Suposiciones

Las suposiciones que se realizan en este modelo son las siguientes:

- 1) La difusividad efectiva como la superficie por unidad de volumen S_v , se consideran constantes en la zona de reacción.
- 2) La estructura porosa de la zona de reacción se mantiene constante a través de todo el tiempo de reacción.
- 3) Se supone geometría plana para la zona de reacción, dado que es muy delgada y es muy poco el error que se introduce al hacer esta consideración.

La Figura 5B.7 muestra el perfil de concentración dentro y fuera de la zona de reacción. Fuera de la zona de reacción el mismo es hipotético (ya que el fluido no ingresa al núcleo interno de la pastilla) y se plantea a efectos de fijar e interpretar las condiciones de contorno. El valor de $y \rightarrow \infty$ no resulta coincidente con el centro de la pastilla.

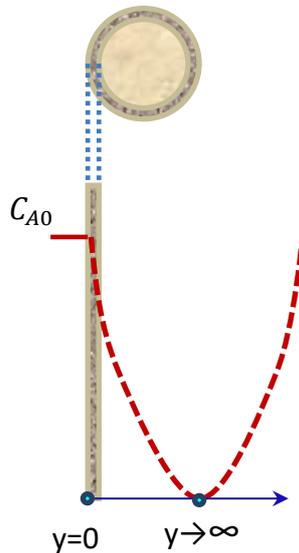


Figura 5B.7: Interpretación de las condiciones de contorno.
Se considera geometría plana en la zona de reacción

El Balance de materia para el reactivo gaseoso (A), en la zona de reacción, considerando reacción de 1° orden e irreversible es:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\nabla \cdot (C_A \cdot v) + \nabla \cdot (D_A \nabla C_A) + R_A$$

Considerando estado pseudo estacionario para el reactivo A y que no existen flujos convectivos en la zona de cenizas, tenemos que:

$$\text{Variación de la densidad de flujo difusivo} = \frac{\text{Consumo}}{\text{Volumen}}$$

$$D_{A\text{ef.}} \cdot \frac{d^2 C_A}{dy^2} = k_s \cdot S_V \cdot C_A$$

El esquema de la Figura 5B.7 permite realizar una interpretación de las condiciones de contorno, que permitirán resolver la ecuación diferencial planteada:

Cuando $y=0$, $C_A = C_{A0}$

Cuando $y \rightarrow \infty$, $\frac{dC_A}{dy} = 0$

La solución de la ecuación diferencial es:

$$C_A = A \cdot \exp\left(-\left(\frac{k_s \cdot S_V}{D_{A\text{ef.}}}\right)^{1/2} \cdot y\right) + B \cdot \exp\left(\left(\frac{k_s \cdot S_V}{D_{A\text{ef.}}}\right)^{1/2} \cdot y\right)$$

Sacamos la derivada primera de $\frac{dC_A}{dy}$, aplicamos las condiciones de contorno para encontrar las constantes de integración, resultando: $B=0$ y $A = C_A^0$, con lo cual C_A resulta:

$$C_A = C_A^0 \cdot \exp\left(-\left(\frac{k_s \cdot S_V}{D_{A\text{ef.}}}\right)^{1/2} \cdot y\right)$$

A fin de obtener la densidad de flujo difusivo de A, obtenemos la derivada de C_A respecto de y , la evaluamos en $y=0$ y multiplicamos por la $D_{A\text{ef.}}$:

$$\frac{dC_A}{dy} = -C_A^0 \cdot \left(\frac{k_s \cdot S_V}{D_{A\text{ef.}}}\right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\left(\frac{k_s \cdot S_V}{D_{A\text{ef.}}}\right)^{1/2} \cdot y\right)$$

$$\left[\frac{dC_A}{dy}\right]_{y=0} = -C_A^0 \cdot \left(\frac{k_s \cdot S_V}{D_{A\text{ef.}}}\right)^{1/2}$$

$$\varphi_A = -D_{A\text{ef.}} \cdot \left[\frac{dC_A}{dy}\right]_{y=0} = D_{A\text{ef.}} \cdot C_A^0 \cdot \left(\frac{k_s \cdot S_V}{D_{A\text{ef.}}}\right)^{1/2} = (k_s \cdot S_V \cdot D_{A\text{ef.}})^{1/2} \cdot C_A^0$$

Grado de conversión del sólido reactivo B

$$X = \frac{V_0 - V}{V_0}$$

$$V = V_0 \cdot (1 - X)$$

$$dV = -V_0 \cdot dX$$

Balance de materia para el sólido B:

La velocidad de consumo del sólido B es:

$$N_B = -C_{BS} \cdot \frac{dV}{dt} = C_{BS} \cdot V_0 \cdot \frac{dX}{dt}$$

Si denominamos R_0 al radio inicial de la pastilla sólida y R al radio de la pastilla en cualquier instante, para geometría esférica, obtenemos las siguientes relaciones:

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{R}{R_0}\right)^3; \quad \left(\frac{R}{R_0}\right)^3 = (1 - X); \quad \frac{R}{R_0} = (1 - X)^{1/3}$$

Si al área externa inicial la denominamos con " a_0 " y con " a " a la actual:

$$\frac{a}{a_0} = \left(\frac{R}{R_0}\right)^2; \quad \frac{a}{a_0} = (1 - X)^{2/3}; \quad a = a_0 \cdot (1 - X)^{2/3}$$

Dado que todo lo que llega de reactivo A se consume por reacción con el sólido B, y teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción:

$$N_B = b \cdot N_A = b \cdot (k_s \cdot S_V \cdot D_{Aef})^{1/2} \cdot C_A^0 \cdot a = C_{BS} \cdot V_0 \cdot \frac{dX}{dt}$$

Reemplazando el área:

$$b \cdot (k_s \cdot S_V \cdot D_{Aef})^{1/2} \cdot C_A^0 \cdot a_0 \cdot (1 - X)^{2/3} = C_{BS} \cdot V_0 \cdot \frac{dX}{dt}$$

Separando variables:

$$\frac{b \cdot (k_s \cdot S_V \cdot D_{Aef})^{1/2} \cdot C_A^0 \cdot a_0}{C_{BS} \cdot V_0} \cdot dt = \frac{1}{(1 - X)^{2/3}} \cdot dX$$

Integrando:

$$\frac{b \cdot (k_s \cdot S_V \cdot D_{Aef})^{1/2} \cdot C_A^0 \cdot a_0}{C_{BS} \cdot V_0} \cdot \int_0^t dt = \int_0^X \frac{1}{(1 - X)^{2/3}} \cdot dX$$

Obtenemos así la expresión que relaciona el tiempo necesario para alcanzar una dada conversión:

$$\frac{b \cdot (k_s \cdot S_V \cdot D_{Aef})^{1/2} \cdot C_A^0 \cdot a_0}{3 \cdot C_{BS} \cdot V_0} \cdot t = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \quad 5B.14$$

Caso c): Control de transferencia externa de materia [1, 6]

En este caso la velocidad global del proceso es la más rápida y depende muy poco de la temperatura. Esto puede verse en el gráfico de velocidad de consumo en función de la inversa de la temperatura (Figura 5B.4).

Cuando la velocidad global es controlada por la transferencia de materia, la concentración del reactivo gaseoso cae a cero o bien al valor de equilibrio sobre la superficie externa del sólido, tal como se observa en la Figura 5B.8.

En este sistema solo la superficie externa del sólido está disponible para la reacción ya que, si el control se encuentra en la transferencia externa de materia, significa que la velocidad de reacción es muy rápida comparada con la de transferencia y que el reactivo A se consume sobre dicha superficie y se agota antes de ingresar al interior de la pastilla.

Balance de materia para el reactivo en fase fluida (A):

Para el caso de una pastilla esférica:

$$N_A = \varphi_A \cdot a = k_c \cdot (C_A^0 - C_A(R)) \cdot a$$

Donde k_c es el coeficiente de transferencia de materia en la película.

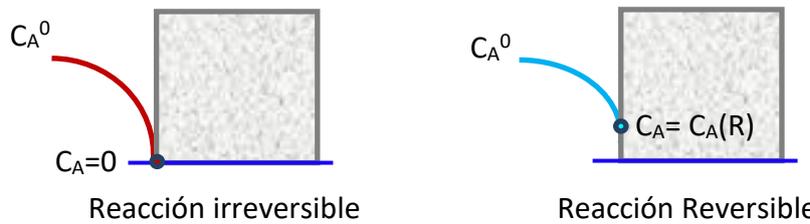


Figura 5B.8: Perfiles de concentración de A. Control de transferencia externa de materia. Reacción irreversible y reversible.

Balance de materia para B:

$$N_B = b \cdot N_A = -C_{BS} \cdot \frac{dV}{dt}$$

$$b \cdot k_c \cdot (C_A^0 - C_A(R)) \cdot a = -C_{BS} \cdot \frac{dV}{dt}$$

Pero si la reacción es irreversible:

$$C_A(R) = 0$$

$$b \cdot k_c \cdot C_A^0 \cdot a = -C_{BS} \cdot \frac{dV}{dt}$$

Reemplazando dV y el área para geometría esférica:

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3; \quad dV = 4 \cdot \pi \cdot R^2 \cdot dR; \quad a = 4 \cdot \pi \cdot R^2$$

$$b \cdot k_c \cdot C_A^0 \cdot 4 \cdot \pi \cdot R^2 = -C_{Bs} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R^2 \cdot \frac{dR}{dt}$$

$$b \cdot k_c \cdot C_A^0 = -C_{Bs} \cdot \frac{dR}{dt} \quad 5B.15$$

La condición de contorno es que para $t=0$, $R=R_0$, sin embargo, no es posible integrar la ecuación diferencial debido a que el coeficiente de transferencia k_c depende del radio de la pastilla, según la correlación:

$$Sh = \frac{k_c \cdot R}{D_A} = 1 + 0,345 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}$$

Si multiplico y divido por $R_0^{1/2}$, puedo armar Re_0 :

$$Sh = \frac{k_c \cdot R}{D_A} = 1 + 0,345 \cdot Re_0^{1/2} \cdot \left[\frac{R}{R_0} \right]^{1/2} \cdot Sc^{1/3}$$

Donde:

$$Re_0 = \frac{2 \cdot \rho \cdot v \cdot R_0}{\mu} = \frac{2 \cdot v \cdot R_0}{\nu}; \quad Sc = \frac{\nu}{D_A}$$

Re_0 : Número de Reynolds al instante inicial, cuando $R=R_0$

Sc : Número de Schmidt

ρ : Densidad del fluido

v : Velocidad lineal del fluido

μ : Viscosidad del fluido

ν : Viscosidad cinemática

D_A : Difusividad de A en fase fluida

Definimos la variable adimensional z como:

$$z = \frac{R}{R_0}$$

Y α como:

$$\alpha = 0,345 \cdot Re_0^{1/2} \cdot Sc^{1/3}$$

Con lo cual resulta k_c igual a:

$$k_c = \frac{D_A}{R} (1 + \alpha \cdot z^{1/2})$$

Y finalmente:

$$k_c = \frac{D_A}{R_0} \cdot \frac{(1 + \alpha \cdot z^{1/2})}{z} \quad 5B.16$$

Teniendo en cuenta la Ecuación 5B.15 y que:

$$dz = \frac{dR}{R_0}$$

$$b \cdot k_c \cdot C_A^0 = -C_{BS} \cdot \frac{dR}{dt}$$

$$b \cdot \frac{D_A}{R_0} \cdot \frac{(1 + \alpha \cdot z^{1/2})}{z} \cdot C_A^0 = -C_{BS} \cdot R_0 \frac{dz}{dt}$$

Separamos variables:

$$-\int_1^z \frac{z}{(1 + \alpha \cdot z^2)^{1/2}} \cdot dz = \int_0^t \frac{b \cdot D_A \cdot C_A^0}{C_{BS} \cdot R_0^2} dt$$

Definimos el tiempo adimensional τ como:

$$\tau = \frac{b \cdot D_A \cdot C_A^0}{C_{BS} \cdot R_0^2} \cdot t; \quad d\tau = \frac{b \cdot D_A \cdot C_A^0}{C_{BS} \cdot R_0^2} \cdot dt$$

$$-\int_1^z \frac{z}{(1 + \alpha \cdot z^2)^{1/2}} \cdot dz = \int_0^\tau d\tau$$

Con $z = 1$, para $\tau = 0$. Invertiendo los límites de la integral:

$$\tau = \int_z^1 \frac{z}{(1 + \alpha \cdot z^{1/2})} \cdot dz$$

La integral resulta:

$$\tau = \frac{2}{3 \cdot \alpha} \cdot \left(1 - z^{\frac{3}{2}}\right) - \frac{(1 - z)}{\alpha^2} + \frac{2}{\alpha^3} \cdot \left(1 - z^{\frac{1}{2}}\right) + \frac{2}{\alpha^4} \cdot \ln \left[\frac{(1 + \alpha)}{(1 + \alpha \cdot z^{\frac{1}{2}})} \right] \quad 5B.17$$

Además:

$$X = 1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^3 = 1 - z^3; \quad z = (1 - X)^{1/3}$$

Para una dada conversión X , podemos determinar qué radio adimensional z le corresponde y calcular el tiempo adimensional necesario para alcanzar la conversión X . Con τ determinamos el tiempo de reacción. Por otra parte, con el tiempo de reacción experimental es posible calcular algún otro parámetro de transporte.

SÓLIDOS NO POROSOS QUE SE GASIFICAN

La Figura 5B.9 muestra los perfiles de concentración del reactivo gaseoso (líquido) que reacciona con un sólido B no poroso en los casos en que los fenómenos o etapas que controlan el proceso son:

- Control Cinético Químico (resistencia externa a la difusión despreciable).
- Control por transferencia de masa externa y reacción química.
- Control por transferencia externa de materia.

Caso a): Control Cinético Químico

Bajo estas condiciones el Balance de materia para el reactivo A será:

$$N_A = k_s \cdot C_A^0 \cdot a$$

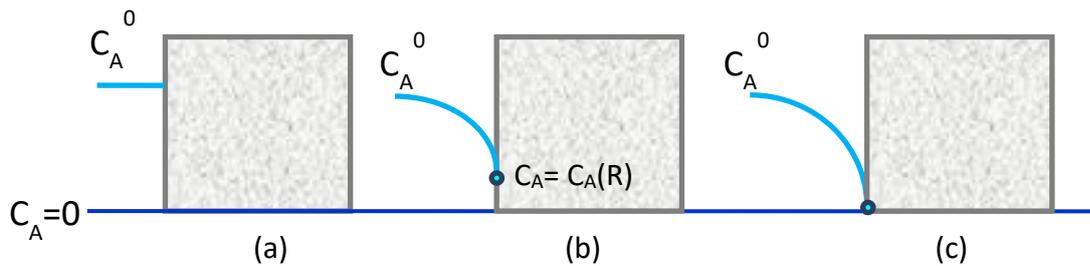


Figura 5B.9 (b): Perfiles de concentración de A en su reacción con un sólido no poroso B que se gasifica, según sea el fenómeno que controla el proceso

Y el Balance de materia para B:

$$N_B = b \cdot N_A = b \cdot k_s \cdot C_A^0 \cdot a = -C_{Bs} \cdot \frac{dV}{dt}$$

$$dV = -V_0 \cdot dX; \quad a = a_0 \cdot (1 - X)^{2/3}$$

$$b \cdot k_s \cdot C_A^0 \cdot a_0 \cdot (1 - X)^{2/3} = C_{Bs} \cdot V_0 \cdot \frac{dX}{dt}$$

Separando variables:

$$\frac{dX}{(1 - X)^{2/3}} = \frac{b \cdot k_s \cdot C_A^0 \cdot a_0}{C_{Bs} \cdot V_0} \cdot dt$$

Integrando:

$$\int_0^X \frac{dX}{(1-X)^{2/3}} = \frac{b \cdot k_s \cdot C_A^0 \cdot a_0}{C_{B_s} \cdot V_0} \cdot \int_0^t dt$$

De donde obtenemos la ecuación que relaciona el tiempo necesario para alcanzar una dada conversión X:

$$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} = \frac{b \cdot k_s \cdot C_A^0 \cdot a_0}{3 \cdot C_{B_s} \cdot V_0} \cdot t \quad 5B.18$$

Caso b): Control por transferencia de masa externa y reacción química

La situación planteada en la figura 5B.9 (b) nos lleva a que el Balance de materia para el reactivo gaseoso A será:

$$N_A = k_c \cdot (C_A^0 - C_A(R)) \cdot a = k_s \cdot C_A(R) \cdot a$$

De donde podemos encontrar $C_A(R)$:

$$C_A(R)(k_s + k_c) = k_c \cdot C_A^0$$

$$C_A(R) = \frac{k_c}{(k_s + k_c)} \cdot C_A^0$$

El Balance de material para B es:

$$N_B = b \cdot N_A = b \cdot k_s \cdot C_A(R) \cdot a = -C_{B_s} \cdot \frac{dV}{dt}$$

Para una pastilla esférica:

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3; \quad dV = 4 \cdot \pi \cdot R^2 \cdot dR; \quad a = 4 \cdot \pi \cdot R^2$$

Reemplazando dV, el área y $C_A(R)$ tenemos:

$$b \cdot k_s \cdot \frac{k_c}{(k_s + k_c)} \cdot C_A^0 \cdot 4 \cdot \pi \cdot R^2 = -C_{B_s} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R^2 \cdot \frac{dR}{dt}$$

$$b \cdot k_s \cdot \frac{k_c}{(k_s + k_c)} \cdot C_A^0 = -C_{B_s} \cdot \frac{dR}{dt}$$

Aquí se genera el inconveniente de que k_c depende del radio de la partícula, a través del número de Reynolds lo que complica la integración de la ecuación.

Separando variables:

$$\frac{(k_s + k_c)}{k_c} \cdot dR = -\frac{b \cdot k_s \cdot C_A^0}{C_{Bs}} \cdot dt$$

Empleando la Ec. 5B.16 deducida en el caso (c), correspondiente a sólidos porosos:

$$k_c = \frac{D_A}{R_0} \cdot \frac{(1 + \alpha \cdot z^{1/2})}{z}$$

$$-\left(\frac{k_s}{k_c} + 1\right) \cdot dR = \frac{b \cdot k_s \cdot C_A^0}{C_{Bs}} \cdot dt$$

$$-\left(\frac{k_s \cdot R_0 \cdot z}{D_A \cdot (1 + \alpha \cdot z^{1/2})} + 1\right) \cdot dR = \frac{b \cdot k_s \cdot C_A^0}{C_{Bs}} \cdot dt$$

$$z = \frac{R}{R_0}; \quad dz = \frac{dR}{R_0}$$

$$-\left(\frac{k_s \cdot R_0 \cdot z}{D_A \cdot (1 + \alpha \cdot z^{1/2})} + 1\right) \cdot dz = \frac{b \cdot k_s \cdot C_A^0}{C_{Bs} \cdot R_0} \cdot dt$$

Integrando y considerando que la condición de contorno es para $t=0$, $R=R_0$ y $z=1$:

$$-\int_1^z \left(\frac{k_s \cdot R_0 \cdot z}{D_A \cdot (1 + \alpha \cdot z^{1/2})} + 1\right) \cdot dz = \frac{b \cdot k_s \cdot C_A^0}{C_{Bs} \cdot R_0} \cdot \int_0^t dt$$

Planteamos el 1° miembro como la suma de dos integrales, en las cuales invertimos los límites de integración a fin de que queden términos con signo positivo:

$$\int_z^1 \left[\frac{k_s \cdot R_0 \cdot z}{D_A \cdot (1 + \alpha \cdot z^{1/2})}\right] dz + \int_z^1 dz = \frac{b \cdot k_s \cdot C_A^0}{C_{Bs} \cdot R_0} \cdot \int_0^t dt$$

La resolución de la 1° integral es:

$$\int_z^1 \left[\frac{k_s \cdot R_0 \cdot z}{D_A \cdot (1 + \alpha \cdot z^{1/2})}\right] dz$$

$$= \frac{k_s \cdot R_0}{D_A} \left[\frac{2}{3 \cdot \alpha} \cdot \left(1 - z^{\frac{3}{2}}\right) - \frac{(1-z)}{\alpha^2} + \frac{2}{\alpha^3} \cdot (1 - z^{1/2}) + \frac{2}{\alpha^4} \cdot \ln \left[\frac{(1+\alpha)}{(1+\alpha \cdot z^{\frac{1}{2}})} \right] \right]$$

La resolución de la 2° es:

$$\int_z^1 dz = (1 - z)$$

Y la ecuación completa que relaciona el tiempo con la variable adimensional z , que a su vez permite relacionar el tiempo de reacción con el grado de conversión es:

$$\frac{k_s \cdot R_0}{D_A} \left[\frac{2}{3 \cdot \alpha} \cdot (1 - z^3) - \frac{(1 - z)}{\alpha^2} + \frac{2}{\alpha^3} \cdot (1 - z^{1/2}) + \frac{2}{\alpha^4} \cdot \ln \left[\frac{(1 + \alpha)}{(1 + \alpha \cdot z^2)} \right] \right] + (1 - z) = \frac{b \cdot k_s \cdot C_A^0}{R_0 \cdot C_{BS}} \cdot t \quad 5B.19$$

Donde:

$$\alpha = 0,345 \cdot Re_0^{1/2} \cdot Sc^{1/3}$$

Se encuentra definido en función de Re_0 , el cual está definido en función del radio inicial R_0 .

El grado de conversión es:

$$X = 1 - \left(\frac{V}{V_0} \right) = 1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^3 = 1 - z^3; \quad z = (1 - X)^{1/3}$$

Caso c): Control por transferencia externa de materia

Este caso es similar al planteado para sólidos porosos. La velocidad de reacción es tan rápida, comparativamente con la de aporte externo de materia del reactivo gaseoso A, que su concentración sobre la superficie externa del sólido es nula (si la reacción fuese irreversible). No tiene importancia si es o no poroso el material, ya que el reactivo no ingresa en su interior. Todo el fenómeno se lleva a cabo sobre la superficie externa del sólido y es controlado por la transferencia externa de materia.

Es válida la Ecuación 5B.17 desarrollada para en caso de control de transferencia de masa externo, para sólidos porosos.

BIBLIOGRAFÍA

1. Conesa Ferrer, Juan A. Reacciones Sólido fluido no catalíticas. Diseño de reactores heterogéneos. Universidad de Alicante.
https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/15296/3/Tema3_sfNOCATAL_RUA.pdf.
2. Serrano, Melisa R.; Aramayo, Ignacio R.; Gonzo Elio E. y Parentis, Mónica L. Influencia del pH en la disolución de ketoprofeno soportado en MCM-41. Investigaciones en Facultades de Ingeniería del NOA. Revista N° 8, (2022) 277 – 283.
3. Serrano, Melisa R.; Aramayo, Ignacio R. y Parentis, Mónica L. Estudio cinético de la desorción de ketoprofeno soportado en MCM-41. Investigaciones en Facultades de Ingeniería del NOA. Revista N° 8, (2022) 271 – 276.
4. Romero A. I., Bermúdez J. M., Villegas M., Cid A. G., Parentis M. L., Gonzo E. E. Validation of kinetic modeling of progesterone release from polymeric membranas. Asian Journal of Pharmaceutical Sciences, 13(1) (2018) 54-62.

5. Romero A., Bermúdez J. M., Villegas M., Dib Ashur M. F., Parentis M. L., Gonzo E. E. Modeling of Progesterone Release from Poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) Membranes. *AAPS PharmSciTech*, 17(4) (2016) 898-906.
6. Quiroga, O.D.; Avanza, J.; Fusco, A.; "*Modelado Cinético de las Transformaciones Fluido - Sólido Reactivo*". EUDENE (1996).
7. Szekely J., Evans J. y Sohn Y.H.; "*Gas – Solid Reactions*", Academic Press, New York, (1976).
8. Levenspiel, O.; *El minilibro de los reactores químicos*". Editorial Reverté S.A., Barcelona, España (1987).
9. Gonzo E.E.; "*Conceptos básicos sobre los fenómenos de transporte y transformación en catálisis heterogénea*", 1º Ed. Editorial EUNSa, Salta (2010).
10. Boudart, M. y G. Djega-Mariadasson; "*Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*", Princeton University Press, Princeton (1984).

CAPÍTULO 6
SISTEMAS
HETEROGÉNEOS
FLUIDO- FLUIDO

t_{\max}

SISTEMAS HETEROGENEOS FLUIDO – FLUIDO

INTRODUCCIÓN

En una gran variedad de procesos industriales se suelen encontrar sistemas heterogéneos formados por dos fluidos en uno de los cuales ocurre una reacción química entre reactivos contenidos en él y uno que proviene de la otra fase fluida. Este tipo de sistemas son muy frecuentes en la industria química. Se distinguen entre ellos los sistemas formados por un gas y un líquido o bien por dos líquidos inmiscibles.

En la Tabla 6.1 se resumen algunas aplicaciones de interés de este tipo de sistemas reaccionantes.

Tabla 6.1: Ejemplos de sistemas heterogéneos de reacción entre dos fluidos

Reacciones Gas – Líquido	
Oxidación de compuestos orgánicos con oxígeno o aire	Oxidación de ciclohexano a ciclohexanona Oxidación de tolueno a ácido benzoico Oxidación de acetaldehído a ácido acético Oxidación de etileno a acetaldehído
Cloración	Cloración de dodecano a 1- clorododecano Cloración de benceno a clorobenceno Cloración de tolueno a clorotolueno
Hidrogenación de compuestos orgánicos	Hidrogenación de compuestos aromáticos Hidrogenación de olefinas Hidrogenación de ácidos grasos: Los aceites insaturados son susceptibles de ser hidrogenados para producir mantecas hidrogenadas industriales.
Reacciones Líquido – Líquido	
Hidrólisis y/o saponificación de ésteres	Los ésteres se hidrolizan en medios acuosos, para obtener ácidos carboxílicos y alcoholes. La saponificación de grasa animal o aceite vegetal con sosa cáustica (NaOH) produce jabón y glicerina.
Alquilación de compuestos orgánicos <small>*En este caso los haluros de alquilo inferiores son gases. Por ej. Cloro metano es un gas, pero 1-cloropropano es un líquido.</small>	Reacción entre un haluro de alquilo y una molécula de benceno en presencia de un ácido de Lewis como catalizador (Alquilación de Friedel-Crafts), para dar como productos alquilbenceno y haluro de hidrógeno.
Sulfonación y nitración de aromáticos	$C_6H_6 + HOSO_3H \rightarrow C_6H_5SO_3H$ (Ácido bencenosulfónico) + H_2O . $C_6H_6 + HONO_2 (H_2SO_4) \rightarrow C_6H_5NO_2$ (Nitrobenceno) + H_2O .

Un ejemplo de este tipo de procesos es la absorción de un componente de una mezcla gaseosa mediante un líquido, que no solo lo disuelve, sino que además lo consume por reacción con alguna sustancia presente en la fase líquida.

Si el componente gaseoso no reaccionase con el líquido, estaríamos frente a un proceso de absorción puramente físico y el problema podría tratarse con los métodos conocidos para esta operación.

Por el contrario, cuando se produce una reacción química, se produce un aumento aparente de la solubilidad y de la velocidad de transferencia.

Así, las situaciones que se presentan en una absorción con reacción química suelen considerarse como [1-2]:

- ❖ Una absorción acelerada por efecto de la reacción química.
- ❖ O bien, una reacción química retardada por efectos difusivos.

Ambas situaciones pueden tratarse con una misma teoría y el fenómeno podría interpretarse desde uno u otro punto de vista, según sea que la velocidad del proceso se aproxime más a la de absorción o a la de reacción.

MODELO DE LA PELICULA

El Modelo de la Película [1-3], que es un modelo que se emplea para la interpretación y resolución de los sistemas donde existe absorción con reacción química, postula que:

- 1) La fase donde se produce la reacción química (generalmente la líquida) puede dividirse en dos zonas: una película o capa límite muy cercana a la interfase donde la concentración de las sustancias sufre la casi totalidad de sus cambios y el resto de la fase donde las concentraciones se mantienen constantes, ya que se considera válida la hipótesis de mezclado perfecto (Figura 6.1).
- 2) El espesor δ de la película puede estimarse a partir del conocimiento del coeficiente de transferencia suponiendo que dentro de ella (si no hay reacción química) el perfil de concentración es lineal, ya que la geometría es prácticamente plana, entonces:

$$k_{cl} \cdot (C_{i,interfase} - C_i(\delta)) = -D_i \frac{dC_i}{dx} = -D_i \cdot \frac{(C_i(\delta) - C_{i,interfase})}{\delta}$$

Por lo tanto:

$$\delta = \frac{D_i}{k_{cl}}$$

- 3) Dentro de la película los flujos convectivos solo ocurren en sentido longitudinal y los flujos difusivos longitudinales son despreciables frente a los convectivos:

$$(C_i \cdot v)_z \gg D_i \frac{dC_i}{dz}$$

El flujo convectivo en la dirección x es nulo, mientras que el flujo difusivo en la dirección x es importante:

$$(C_i \cdot v)_x = 0 \quad y \quad D_i \frac{dC_i}{dx} \text{ es importante}$$

Además, la divergencia del flujo convectivo en la dirección z (longitudinal) es despreciable frente a la divergencia del flujo difusivo en la dirección x (transversal):

$$\frac{d(C_i \cdot v)}{dz} \ll \frac{d}{dx} \left(D_i \frac{dC_i}{dx} \right)$$

Si se acepta geometría plana, el modelo puede representarse como se indica en la Figura 6.1.

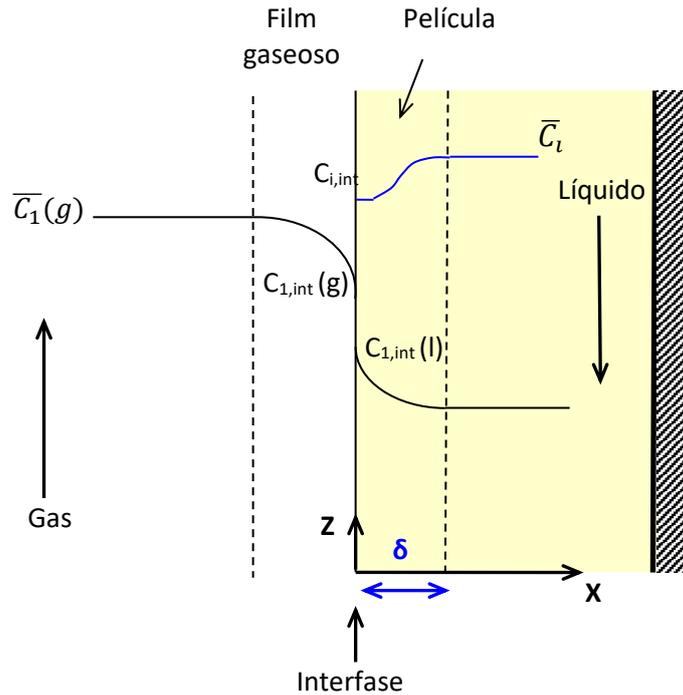


Figura 6.1: Representación esquemática de los perfiles de concentración de los reactivos en fase gaseosa y líquida

PLANTEO DE LAS ECUACIONES DE CAMBIO

Suponiendo temperatura constante, el fenómeno puede describirse con las siguientes ecuaciones de cambio:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (C_i v) + \nabla \cdot (D_i \nabla C_i) + R_i \quad i = 1, 2, 3 \dots I \quad 6.1$$

Si se considera estado estacionario y que, de acuerdo al punto 3, la variación de la densidad de flujo convectivo en la dirección z es despreciable frente a la variación de la densidad de flujo difusivo en la dirección x , esta ecuación puede expresarse como:

$$\nabla \cdot (D_i \nabla C_i) + R_i = 0 \quad i = 1, 2, 3 \dots I$$

Para geometría plana y considerando que las variaciones se producen según el eje x:

$$\frac{d}{dx} \left(D_i \frac{dC_i}{dx} \right) + R_i = 0 \quad i = 1, 2, 3 \dots I$$

Si denominamos con $i=1$ al componente que se transfiere desde la fase sin reacción, asignándole el coeficiente estequiométrico $\alpha_1=-1$, las ecuaciones resultan, suponiendo que las difusividades permanecen constantes [4]:

$$D_1 \cdot \frac{d^2 C_1}{dx^2} = r \quad 6.2$$

Y [4]:

$$D_i \cdot \frac{d^2 C_i}{dx^2} = -\alpha_i \cdot r \quad i = 2, 3 \dots I \quad 6.3$$

Condiciones de contorno

Las condiciones de contorno para estas ecuaciones surgen de los siguientes razonamientos:

- La concentración del componente 1 en la interfase (del lado del líquido, $C_{1,int}(l)$) es conocida.
- La concentración de los restantes componentes, en el borde interno de la película, es conocida (\bar{C}_i).
- El flujo del componente 1 a través del borde interno de la película debe ser igual al consumo por reacción en el seno de la fase líquida. Al estar en estado estacionario todo el reactivo 1 que llega al plano δ se consume por reacción en el seno de la fase líquida.
- El flujo en la interfase fluido – fluido de los restantes componentes es nulo. Es decir, son solutos fijos o insolubles en la otra fase.

Para plantear las condiciones de contorno bajo la forma de ecuaciones es necesario definir dos nuevos parámetros, que designaremos como a_v y ϕ .

El primero de ellos a_v es el área de interfase por unidad de volumen total de equipo:

$$a_v = \frac{\text{área interfase}}{\text{Volumen total equipo}}$$

Y ϕ , es el volumen de la fase donde se lleva a cabo la reacción (por lo general la fase líquida), referida también al volumen total:

$$\phi = \frac{\text{Volumen fase líquida}}{\text{Volumen total equipo}}$$

De esta manera podemos escribir las condiciones de contorno planteadas de la siguiente forma:

a)

$$C_1(0) = C_{1,int}(l)$$

b)

$$C_i(\delta) = \bar{C}_i \quad i = 2, 3 \dots I$$

c)

$$-D_1 \left. \frac{dC_1}{dx} \right|_{x=\delta} \cdot a_V = r(x = \delta) \cdot (\phi - a_V \cdot \delta)$$

Siendo:

$$r(x = \delta) = r(C_1(x=\delta); \bar{C}_2; \bar{C}_3; \dots)$$

$(\phi - a_V \cdot \delta)$: Corresponde al volumen de la fase líquida, excluido el volumen ocupado por la zona de la película.

d)

$$\left. \frac{dC_i}{dx} \right|_{x=0} = 0 \quad i = 2, 3 \dots I$$

Adimensionalización de la Ecuaciones de cambio y las condiciones de contorno

Definimos las siguientes variables adimensionales:

La posición adimensional según el eje x:

$$\xi = \frac{x}{\delta}$$

La composición adimensional del componente que se transfiere:

$$\gamma_1 = \frac{C_1}{C_{1,int}(l)}$$

La composición adimensional de los restantes i componentes que se encuentran en la fase donde ocurre la reacción:

$$\gamma_i = \frac{C_i}{\bar{C}_i} \quad i = 2, 3 \dots I$$

La velocidad de reacción adimensional:

$$r^* = \frac{r}{\langle r \rangle}$$

Donde:

$$\langle r \rangle = r(C_{1,int}(l), \bar{C}_2; \bar{C}_3; \dots)$$

$\langle r \rangle$ no representa una velocidad real ya que es evaluada en dos espacios físicos diferentes, la concentración del componente 1 en la interfase del lado del líquido y las concentraciones medias de los restantes componentes en δ , que resulta coincidente con la existente en el seno de la fase líquida, ya que se considera mezclado perfecto. Si bien la velocidad no es real, es calculable, ya que $C_{1,int}(l)$ puede determinarse conociendo la constante de Henry y la presión (parcial) del componente 1 en el seno de la fase gaseosa y las concentraciones de los restantes componentes pueden determinarse experimentalmente en el seno de la fase líquida.

Adimensionalización de las ecuaciones

$$\frac{D_1 \cdot C_{1,int}(l)}{\delta^2} \cdot \frac{d^2 \gamma_1}{d\xi^2} = \langle r \rangle \cdot r^*$$

$$\frac{d^2 \gamma_1}{d\xi^2} = \frac{\langle r \rangle \cdot \delta^2}{D_1 \cdot C_{1,int}(l)} \cdot r^*$$

$$\frac{d^2 \gamma_1}{d\xi^2} = X^2 \cdot r^* \quad 6.4$$

$$X^2 = \frac{\langle r \rangle \cdot \delta^2}{D_1 \cdot C_{1,int}(l)}$$

$$\delta = \frac{D_i}{k_{cl}}$$

$$X^2 = \frac{\langle r \rangle \cdot D_1}{k_{cl}^2 \cdot C_{1,int}(l)} \quad 6.5$$

$$X = \sqrt[2]{\frac{\langle r \rangle \cdot D_1}{k_{cl}^2 \cdot C_{1,int}(l)}}$$

Donde X es el número de Damköhler. X^2 relaciona los fenómenos de reacción y transporte [2, 5]:

$$X^2 = \frac{\text{Máxima conversión posible en la película}}{\text{Máximo transporte por Difusión a través de la película}}$$

Con relación a la ecuación correspondiente a los restantes i componentes:

$$\frac{D_i \cdot \bar{C}_i}{\delta^2} \cdot \frac{d^2 \gamma_i}{d\xi^2} = -\alpha_i \cdot \langle r \rangle \cdot r^* \quad i = 2, 3 \dots I$$

$$\frac{d^2 \gamma_i}{d\xi^2} = -\alpha_i \cdot \frac{\langle r \rangle \cdot \delta^2}{D_i \cdot \bar{C}_i} \cdot r^* \quad i = 2, 3 \dots I$$

$$\frac{d^2 \gamma_i}{d\xi^2} = -\alpha_i \cdot \frac{\langle r \rangle \cdot \delta^2}{D_i \cdot \bar{C}_i} \cdot \frac{D_1 \cdot C_{1,int}(l)}{D_1 \cdot C_{1,int}(l)} \cdot r^* \quad i = 2, 3 \dots I$$

$$\frac{d^2 \gamma_i}{d\xi^2} = -\alpha_i \cdot X^2 \cdot \frac{D_1 \cdot C_{1,int}(l)}{D_i \cdot \bar{C}_i} \cdot r^* \quad i = 2, 3 \dots I$$

$$a_i = \frac{D_i \cdot \bar{C}_i}{(-\alpha_i) \cdot D_1 \cdot C_{1,int}(l)} \quad i = 2, 3 \dots I \quad 6.6$$

$$\frac{d^2 \gamma_i}{d\xi^2} = \frac{X^2}{a_i} \cdot r^* \quad i = 2, 3 \dots I \quad 6.7$$

Adimensionalización de las condiciones de contorno:

a)

$$C_1(0) = C_{1,int}(l); \quad \gamma_1(0) = \frac{C_1(0)}{C_{1,int}(l)} = \frac{C_{1,int}(l)}{C_{1,int}(l)} = 1 \quad 6.8$$

b)

$$C_i(\delta) = \bar{C}_i \quad i = 2, 3 \dots I$$

$$\gamma_i(\delta) = \frac{\bar{C}_i}{\bar{C}_i} = 1 \quad i = 2, 3 \dots I \quad 6.9$$

c)

$$-D_1 \frac{dC_1}{dx} \Big|_{x=\delta} \cdot a_V = r(x=\delta) \cdot (\phi - a_V \cdot \delta)$$

$$-\frac{D_1 \cdot C_{1,int}(l)}{\delta} \cdot \frac{d\gamma_1}{d\xi} \Big|_{\xi=1} \cdot a_V = \langle r \rangle \cdot r^*(1) \cdot (\phi - a_V \cdot \delta)$$

$$\frac{d\gamma_1}{d\xi} \Big|_{\xi=1} = -\frac{\langle r \rangle \cdot \delta^2}{D_1 \cdot C_{1,int}(l) \cdot a_V \cdot \delta} \cdot r^*(1) \cdot (\phi - a_V \cdot \delta)$$

$$\frac{d\gamma_1}{d\xi} \Big|_{\xi=1} = -X^2 \cdot r^*(1) \cdot \left(\frac{\phi}{a_V \cdot \delta} - 1 \right)$$

Se define un nuevo parámetro H que es una relación de volúmenes y por lo tanto resulta adimensional:

$$H = \frac{\phi}{a_v \cdot \delta} = \frac{\frac{\text{Volumen fase líquida}}{\text{Volumen total equipo}}}{\frac{\text{Volumen película}}{\text{Volumen total equipo}}} \quad 6.10$$

Reemplazando en la Ecuación anterior:

$$\left. \frac{d\gamma_1}{d\xi} \right|_{\xi=1} = -X^2 \cdot (H - 1) \cdot r^*(1) \quad 6.11$$

d)

$$\bar{C}_i \cdot \left. \frac{d\gamma_i}{d\xi} \right|_{\xi=0} = 0 \quad i = 2, 3 \dots I$$

$$\left. \frac{d\gamma_i}{d\xi} \right|_{\xi=0} = 0 \quad i = 2, 3 \dots I \quad 6.12$$

En la Tabla 6.2 se presenta un resumen de las ecuaciones de cambio y las condiciones de contorno adimensionales.

Tabla 6.2: Ecuaciones de cambio y condiciones de contorno adimensionales

Ecuaciones de Cambio Adimensionales	Condiciones de Contorno adimensionales
$\frac{d^2\gamma_1}{d\xi^2} = X^2 \cdot r^*$ $\frac{d^2\gamma_i}{d\xi^2} = \frac{X^2}{a_i} \cdot r^* \quad i = 2, 3 \dots I$	$\gamma_1(0) = 1$ $\gamma_i(\delta) = 1 \quad i = 2, 3 \dots I$ $\left. \frac{d\gamma_1}{d\xi} \right _{\xi=1} = -X^2 \cdot (H - 1) \cdot r^*(1)$ $\left. \frac{d\gamma_i}{d\xi} \right _{\xi=0} = 0 \quad i = 2, 3 \dots I$

FACTOR DE REACCIÓN

El problema que debemos resolver es encontrar el flujo que atraviesa la interfase en función de las propiedades conocidas en el seno de la fase donde ocurre la reacción, apelando para ello a la solución de las ecuaciones de cambio en dicha fase.

Los resultados se presentan en función de un parámetro F llamado factor de reacción que es función de los parámetros adimensionales que surgen de las ecuaciones y las condiciones de contorno adimensionalizadas (X, H y a_i). Este parámetro puede interpretarse como una forma adimensional del flujo que atraviesa la interfase referido a un flujo hipotético, pero calculable, que ocurriría si no hubiese reacción química y la

concentración del componente que se transfiere fuese nula en el seno de la fase líquida [3, 5-6]:

$$F = \frac{\emptyset_{1s}}{k_{cl} \cdot C_{1,int}(l)} \quad 6.13$$

Nota: No debe confundirse ϕ , la relación de volúmenes, con \emptyset_{1s} la densidad de flujo del componente 1 a través de la interfase.

La densidad de flujo \emptyset_{1s} puede expresarse en función del gradiente de C_1 en la interfase, de acuerdo a la Ley de Fick:

$$\emptyset_{1s} = -D_1 \cdot \left. \frac{dC_1}{dx} \right|_{x=0}$$

Que adimensionalizada se transforma en:

$$\emptyset_{1s} = -\frac{D_1 \cdot C_{1,int}(l)}{\delta} \cdot \left. \frac{d\gamma_1}{d\xi} \right|_{\xi=0} = -k_{cl} \cdot C_{1,int}(l) \cdot \left. \frac{d\gamma_1}{d\xi} \right|_{\xi=0}$$

De donde resulta:

$$F = -\left. \frac{d\gamma_1}{d\xi} \right|_{\xi=0} \quad 6.14$$

Para expresar los resultados en función del factor de reacción, debemos resolver las ecuaciones de cambio adimensionales, encontrar γ_1 , plantear su derivada con respecto a ξ y finalmente evaluarla en $\xi=0$.

Si consideramos sistema isotérmico, geometría prácticamente plana y una determinada cinética de la reacción, podremos expresar F en función del número de Damköhler (X), el cociente de volúmenes de la fase líquida con relación al volumen de la película (H) y la relación de difusividades (a_i):

$$F = -\left. \frac{d\gamma_1}{d\xi} \right|_{\xi=0} = F(X, H, a_i)$$

Y finalmente la densidad de flujo:

$$\emptyset_{1s} = k_{cl} \cdot C_{1,int}(l) \cdot F(X, H, a_i)$$

Las ecuaciones de cambio en general no tienen solución analítica, en cuyo caso se resuelven numéricamente. Para ciertos casos particulares, como por ejemplo para cinética de primer orden se resuelven con cierta facilidad, o al menos pueden encontrarse soluciones asintóticas.

SOLUCIÓN PARA REACCIÓN DE 1° ORDEN

Planteamos la ecuación diferencial que describe al sistema que corresponde al componente 1 que se transfiere a través de la interfase:

$$\frac{d^2\gamma_1}{d\xi^2} = X^2 \cdot r^*$$

Donde, para reacciones de 1° orden e irreversibles [1-3, 5-6] $r^*(\gamma_1)$ es:

$$r^*(\gamma_1) = \frac{r}{\langle r \rangle} = \frac{k \cdot C_1}{k \cdot C_{1,int}(l)} = \gamma_1$$

De manera que la ecuación diferencial se transforma en:

$$\frac{d^2\gamma_1}{d\xi^2} = X^2 \cdot \gamma_1$$

Las condiciones de contorno son:

En la interfase:

$$\xi = 0 \quad y \quad \gamma_1(0) = 1$$

En el borde de la película (δ):

$$\xi = 1 \quad y \quad \left. \frac{d\gamma_1}{d\xi} \right|_{\xi=1} = -X^2 \cdot (H - 1) \cdot r^*(1) = -X^2 \cdot (H - 1) \cdot \gamma_1(1)$$

La solución analítica de la ecuación diferencial es:

$$\gamma_1 = A \cdot e^{X \cdot \xi} + B \cdot e^{-X \cdot \xi}$$

La derivada primera es:

$$\frac{d\gamma_1}{d\xi} = A \cdot X \cdot e^{X \cdot \xi} - B \cdot X \cdot e^{-X \cdot \xi}$$

Determinación de las constantes de integración A y B

Las constantes de integración pueden determinarse a partir de las condiciones de contorno:

$$\gamma_1(0) = A \cdot e^{X \cdot \xi} + B \cdot e^{-X \cdot \xi} = A + B = 1$$

De donde:

$$B = 1 - A$$

$$\left. \frac{d\gamma_1}{d\xi} \right|_{\xi=1} = -X^2 \cdot (H - 1) \cdot \gamma_1(1) = -X^2 \cdot (H - 1) \cdot [A \cdot e^X + B \cdot e^{-X}]$$

$$\left. \frac{d\gamma_1}{d\xi} \right|_{\xi=1} = A \cdot X \cdot e^X - B \cdot X \cdot e^{-X}$$

Igualando las dos últimas ecuaciones:

$$A \cdot X \cdot e^X - B \cdot X \cdot e^{-X} = -X^2 \cdot (H - 1) \cdot [A \cdot e^X + B \cdot e^{-X}]$$

Reemplazando B en función de A:

$$A \cdot X \cdot e^X - (1 - A) \cdot X \cdot e^{-X} = -X^2 \cdot (H - 1) \cdot [A \cdot e^X + (1 - A) \cdot e^{-X}]$$

$$A \cdot X \cdot e^X - X \cdot e^{-X} + A \cdot X \cdot e^{-X} = -X^2 \cdot (H - 1) \cdot [A \cdot e^X - A \cdot e^{-X}] - X^2 \cdot (H - 1) \cdot e^{-X}$$

$$A \cdot X \cdot e^X + A \cdot X \cdot e^{-X} + X^2 \cdot (H - 1) \cdot [A \cdot e^X - A \cdot e^{-X}] = -X^2 \cdot (H - 1) \cdot e^{-X} + X \cdot e^{-X}$$

$$A \cdot (X \cdot e^X + X \cdot e^{-X} + X^2 \cdot (H - 1) \cdot [e^X - e^{-X}]) = -X^2 \cdot (H - 1) \cdot e^{-X} + X \cdot e^{-X}$$

$$A \cdot (X \cdot [e^X + e^{-X}] + X^2 \cdot (H - 1) \cdot [e^X - e^{-X}]) = -X^2 \cdot (H - 1) \cdot e^{-X} + X \cdot e^{-X}$$

$$A = \frac{-X \cdot (H - 1) \cdot e^{-X} + e^{-X}}{([e^X + e^{-X}] + X \cdot (H - 1) \cdot [e^X - e^{-X}])} = \frac{e^{-X}(1 - X \cdot (H - 1))}{([e^X + e^{-X}] + X \cdot (H - 1) \cdot [e^X - e^{-X}])}$$

Determinación del Factor de Reacción

$$F = - \left. \frac{d\gamma_1}{d\xi} \right|_{\xi=0} = - [A \cdot X \cdot e^{X \cdot \xi} - B \cdot X \cdot e^{-X \cdot \xi}]_{\xi=0} = -X(A - B) = -X(2A - 1)$$

$$F = -X(2A - 1) = -X \cdot \left[\frac{2 \cdot e^{-X}(1 - X \cdot (H - 1))}{[e^X + e^{-X}] + X \cdot (H - 1) \cdot [e^X - e^{-X}]} - 1 \right]$$

$$F = -X \cdot \left[\frac{2 \cdot e^{-X}(1 - X \cdot (H - 1)) - [e^X + e^{-X}] - X \cdot (H - 1) \cdot [e^X - e^{-X}]}{[e^X + e^{-X}] + X \cdot (H - 1) \cdot [e^X - e^{-X}]} \right]$$

$$F = -X \cdot \left[\frac{2 \cdot e^{-X} - 2 \cdot e^{-X}X \cdot (H - 1) - X \cdot (H - 1) \cdot e^X + X(H - 1) \cdot e^{-X} - [e^X + e^{-X}]}{[e^X + e^{-X}] + X \cdot (H - 1) \cdot [e^X - e^{-X}]} \right]$$

$$F = -X \cdot \left[\frac{X \cdot (H - 1) (-2 \cdot e^{-X} - e^X + e^{-X}) + [2 \cdot e^{-X} - e^X - e^{-X}]}{[e^X + e^{-X}] + X \cdot (H - 1) \cdot [e^X - e^{-X}]} \right]$$

$$F = -X \cdot \left[\frac{-X \cdot (H - 1) [e^{-X} + e^X] + [e^{-X} - e^X]}{[e^X + e^{-X}] + X \cdot (H - 1) \cdot [e^X - e^{-X}]} \right]$$

Divido numerador y denominador sobre $[e^X + e^{-X}]$, a fin de conformar los términos correspondientes a la $Tgh(X)$:

$$Tgh(X) = \frac{[e^X - e^{-X}]}{[e^X + e^{-X}]}$$

De manera que la expresión de F queda:

$$F = -X \cdot \left[\frac{-X \cdot (H - 1) \frac{[e^{-X} + e^X]}{[e^X + e^{-X}]} + \frac{[e^{-X} - e^X]}{[e^X + e^{-X}]}}{\frac{[e^X + e^{-X}]}{[e^X + e^{-X}]} + X \cdot (H - 1) \cdot \frac{[e^X - e^{-X}]}{[e^X + e^{-X}]}} \right]$$

$$F = X \cdot \left[\frac{X \cdot (H - 1) + Tgh(X)}{1 + X \cdot (H - 1) \cdot Tgh(X)} \right] \quad 6.15$$

Evaluación de las asíntotas

Las asíntotas de esta función pueden plantearse de la siguiente manera:

Por un lado, para valores de $X \rightarrow \infty$, esto es para valores de $X > 2$, analizamos la $Tgh(X)$:

$$Tgh(X) = \frac{e^X - e^{-X}}{e^X + e^{-X}} = \frac{e^X}{e^X} \rightarrow 1$$

Reemplazando en F:

$$F = X \cdot \left[\frac{X \cdot (H - 1) + 1}{1 + X \cdot (H - 1)} \right] = X$$

$$X > 2 \quad F = X$$

En el otro extremo, para valores $X \rightarrow 0$, esto significa para valores de $X < 0,5$, analizamos la $Tgh(X)$:

$$Tgh(X) = \frac{e^X - e^{-X}}{e^X + e^{-X}}$$

$$X \rightarrow 0, \quad e^X \rightarrow (1 + X), \quad e^{-X} \rightarrow (1 - X)$$

$$\operatorname{Tgh}(X) = \frac{(1+X) - (1-X)}{(1+X) + (1-X)} = \frac{2X}{2} = X$$

Reemplazando en F:

$$F = X \cdot \left[\frac{X \cdot (H-1) + X}{1 + X \cdot (H-1) \cdot X} \right] = X \cdot \left[\frac{X \cdot H - X + X}{X^2 \cdot (H-1) + 1} \right] = \frac{X^2 \cdot H}{X^2 \cdot (H-1) + 1}$$

Además, si $X < 0,5$ y $H > 10$, podemos despreciar 1 frente a H y la ecuación quedaría:

$$F = \frac{X^2 \cdot H}{X^2 \cdot H + 1}$$

Finalmente, si además de $X < 0,5$, $H > 10$, $X^2 \cdot H \ll 1$, este último término será despreciable frente a 1 en el denominador de la expresión y F queda:

$$F = X^2 \cdot H$$

En la Tabla 6.3 se resumen las expresiones que resultan del análisis de las asíntotas, en cada caso.

Tabla 6.3: Expresiones de F vs X y H para distintos casos asintóticos

Asíntota/Restricciones	Expresión de F
$X > 2$	$F = X$
$X < 0,5$	$F = \frac{X^2 \cdot H}{X^2 \cdot (H-1) + 1}$
$X < 0,5$ y $H > 10$	$F = \frac{X^2 \cdot H}{X^2 \cdot H + 1}$
$X < 0,5$, $H > 10$ y $X^2 \cdot H \ll 1$	$F = X^2 \cdot H$

A partir de estas ecuaciones asintóticas, podemos construir el diagrama de F vs X (Figura 6.2), donde las líneas punteadas representan a la ecuación completa.

En lo que respecta a la solución correspondiente a:

$$X < 0,5, \quad H > 10 \quad \text{y} \quad X^2 \cdot H \ll 1, \quad \text{digamos} \quad X^2 \cdot H < 0,1$$

El valor de X resulta:

$$X < \sqrt{\frac{0,1}{H}}$$

Si le damos valores a $H \geq 10$, podemos obtener el rango de valores de X correspondientes y calcular para estos, los valores de F.

$H = 10$ $X < 0,1$		$H = 10^3$ $X < 10^{-2}$		$H = 10^5$ $X < 10^{-3}$	
X	F	X	F	X	F
10^{-2}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-3}
10^{-3}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}

Estos resultados permiten diagramar la Figura 6.2 íntegramente.

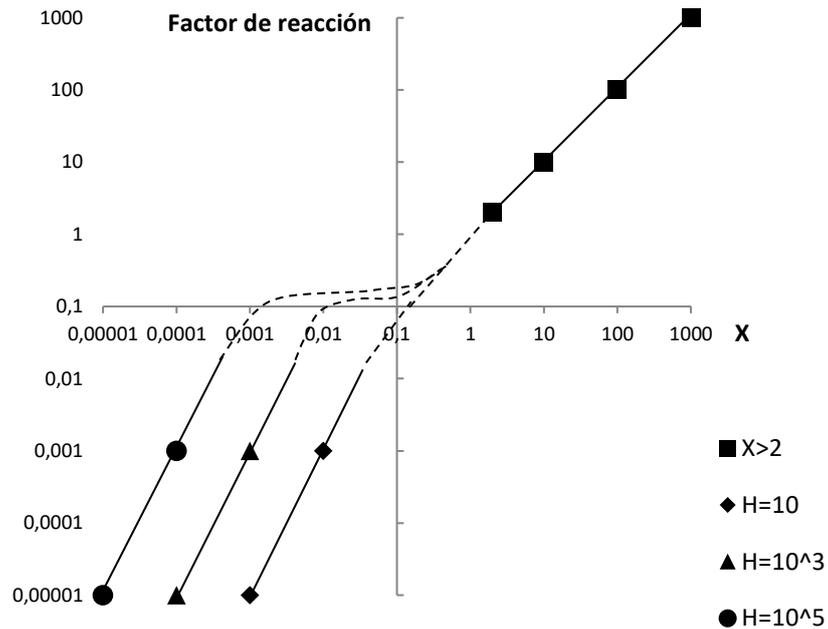


Figura 6.2: Representación gráfica del Factor de reacción para reacciones de 1º orden

EFICIENCIA DE CONTACTO

En ciertas condiciones, la mayor parte del proceso se lleva a cabo fuera de la película. Cualquiera sea la cinética, si X es pequeño y H es grande estamos frente a la siguiente situación:

- ❖ Por ser H grande, la relación entre el volumen de la fase líquida y el volumen de la película es grande.
- ❖ Por ser X pequeño, el consumo del reactivo que se transfiere dentro de la película es pequeño, comparado con el consumo total, que es igual al flujo a través de la interfase.

A partir de la solución asintótica para:

$$X < 0,5 \quad y \quad H > 10$$

Resulta:

$$F = \frac{X^2 \cdot H}{X^2 \cdot H + 1}$$

Remplazando cada término por su definición:

$$X^2 \cdot H = \frac{\langle r \rangle \cdot D_1}{k_{cl}^2 \cdot C_{1,int}(l)} \cdot \frac{\phi}{a_V \cdot \delta} = \frac{\langle r \rangle \cdot D_1}{k_{cl}^2 \cdot C_{1,int}(l)} \cdot \frac{\phi \cdot k_{cl}}{a_V \cdot D_1}$$

$$X^2 \cdot H = \frac{\langle r \rangle}{k_{cl} \cdot C_{1,int}(l)} \cdot \frac{\phi}{a_V}$$

Además, F, definido como la densidad de flujo adimensional que atraviesa la interfase es:

$$F = \frac{\emptyset_{1s}}{k_{cl} \cdot C_{1,int}(l)} \cdot \frac{a_V}{a_V}$$

Igualando ambas expresiones resulta:

$$\frac{\emptyset_{1s}}{k_{cl} \cdot C_{1,int}(l)} \cdot \frac{a_V}{a_V} = \frac{\frac{\langle r \rangle}{k_{cl} \cdot C_{1,int}(l)} \cdot \frac{\phi}{a_V}}{1 + \frac{\langle r \rangle}{k_{cl} \cdot C_{1,int}(l)} \cdot \frac{\phi}{a_V}}$$

De manera que el flujo que atraviesa la interfase es:

$$\emptyset_{1s} \cdot a_V = \frac{\langle r \rangle \cdot \phi}{1 + \frac{\langle r \rangle}{k_{cl} \cdot C_{1,int}(l)} \cdot \frac{\phi}{a_V}}$$

Resultando que en el caso de X pequeño y H grande, que denominamos de control químico, el flujo que atraviesa la interfase es el que se tendría si no hubiera frenos difusivos, afectado por un número menor que 1 denominado eficiencia de contacto, que tiene en cuenta los frenos difusivos:

$$\varepsilon_c = \frac{1}{1 + \frac{\langle r \rangle}{k_{cl} \cdot C_{1,int}(l)} \cdot \frac{\phi}{a_V}} \quad 6.16$$

Y:

$$\emptyset_{1s} \cdot a_V = \langle r \rangle \cdot \phi \cdot \varepsilon_c \quad 6.17$$

Este resultado es aplicable al caso de contacto entre fases en tanques completamente mezclados con una de las fases completamente dispersa, cuando la reacción ocurre en

la fase continua. Por ejemplo, una fase gaseosa distribuida en diminutas burbujas (fase dispersa) en el seno de una fase líquida donde se produce la reacción (fase continua). En este tipo de equipos el grupo $(k_{cl} \cdot a_V)$ es en general desconocido y puede incrementarse mediante la agitación (aumentando la velocidad de giro del agitador, rpm); esto provoca un aumento de k_{cl} pero sobre todo del área por unidad de volumen a_V (ya que disminuye el tamaño de las burbujas y se incrementa el área superficial del sistema micro-heterogéneo formado), hasta que el grupo:

$$\frac{\left(\frac{\langle r \rangle}{C_{1,int}(l)}\right) \cdot \phi}{k_{cl} \cdot a_V}$$

sea despreciable frente a 1. Un gráfico de ε_c en función de las revoluciones por minuto del agitador (o a la potencia suministrada por el agitador por unidad de volumen) se muestra en la Figura 6.3.

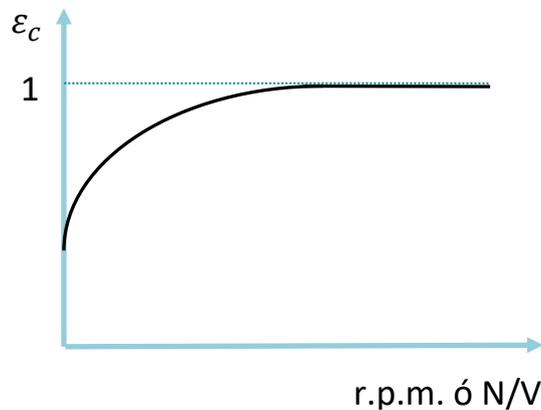


Figura 6.3: Eficiencia de contacto en función de la velocidad de agitación

Debe notarse que el gráfico no parte desde el origen para r.p.m. iguales a cero. Esto se debe a que, cuando no hay agitación, la velocidad del fluido es nula, el número de Reynolds es cero y analizando la expresión de Sherwood, puede verse que este número adquiere el valor de 1:

$$Sh = \frac{k_c \cdot L}{D_A} = 1 + 0.345 * Re^{\frac{1}{2}} * Sc^{\frac{1}{3}}$$

De modo que:

$$k_c = \frac{D_A}{L}$$

Resultando k_c distinto de cero.

SELECCIÓN DE EQUIPOS

Veremos a continuación algunos criterios para la selección del equipo donde llevar a cabo el proceso que involucra al sistema heterogéneo fluido-fluido [3, 5].

Como vimos anteriormente, si $X > 2$, $F = X$ y la expresión del factor de reacción no depende de H , la relación de volúmenes de la fase líquida a volumen de la película. Si X es grande, la velocidad de reacción es elevada y el reactivo que se transfiere se consume apenas ingresa a la fase de reacción, dentro de la película δ . El perfil de concentración es muy pronunciado en δ . Para llevar a cabo tal reacción, necesitamos un volumen de fluido del orden del contenido en el espesor de la película, por lo que serán convenientes equipos que presenten un área por unidad de volumen grande que permita obtener una superficie de interfase por unidad de volumen elevada. Este sería el caso de las torres rellenas que cumplen con el requisito de generar una alta área de interfase por unidad de volumen de torre (Figura 6.4 y 6.5).

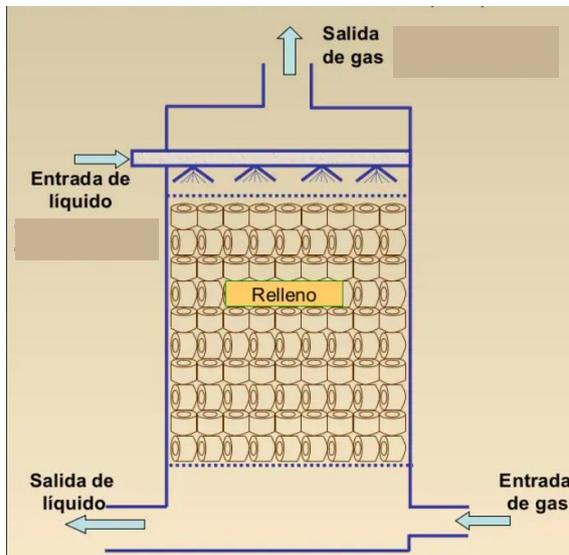


Figura 6.4: Esquema de una torre rellena [7]

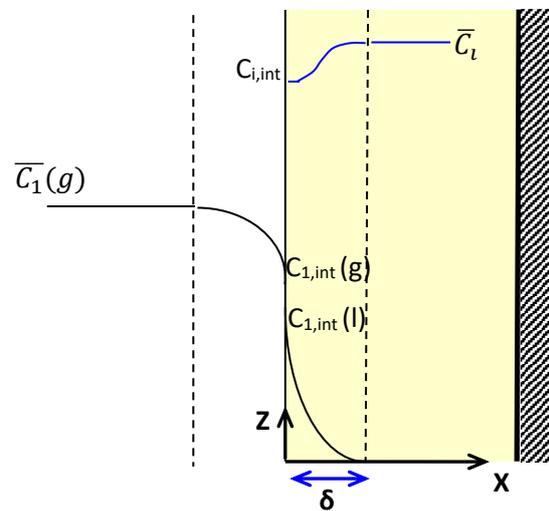


Figura 6.5: Perfiles de concentración de los reactivos, valores $X > 2$

Por el contrario, si X es chico, $X \ll 1$, vemos que F depende de H (ver Tabla 6.3). En este caso el perfil de concentración del reactivo 1 es bastante plano en la película y la cantidad de reactivo que se transfiere de la película al resto de la fase, a través del borde externo (δ) es muy importante. Es decir, la mayor parte del reactivo se consume en el resto de la fase con reacción y no en la película; por lo tanto, la magnitud del resto de la fase líquida, o sea $(\phi - a_V \cdot \delta)$, es fundamental para asegurar el consumo del reactivo. No obstante, la concentración del reactivo permanece constante en el resto de la fase líquida, ya que se considera válida la hipótesis de mezclado perfecto. Por ello es que los equipos para llevar a cabo estos procesos deben ser del tipo de tanques agitados (Figura 6.6 y 6.7).

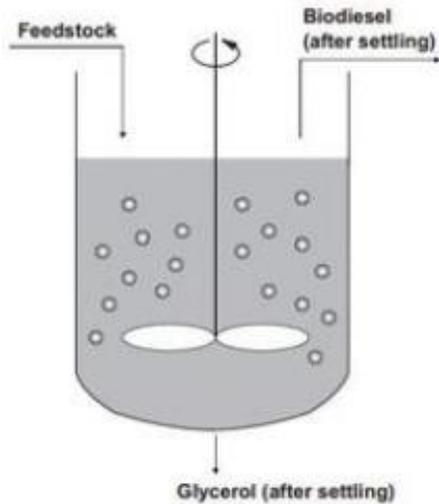


Figura 6.6: Esquema de un tanque agitado [8]

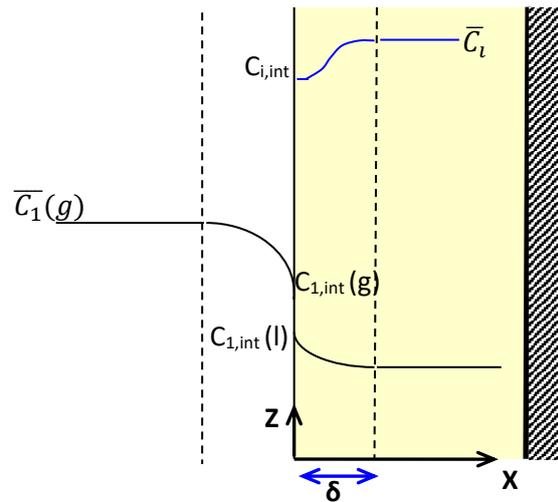
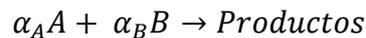


Figura 6.7: Perfiles de concentración de los reactivos, valores $X \ll 1$

Por ejemplo, si la reacción es entre un reactivo de una mezcla gaseosa y un reactivo en solución, el gas burbujea en el líquido donde un agitador distribuye las burbujas de gas en el líquido mejorando el coeficiente de transferencia, el área de interfase por unidad de volumen y por ende la eficiencia de contacto. Estos equipos permiten tener valores altos de H , con lo que se obtienen valores altos de F , para un dado valor de X .

CASO DE REACCION INSTANTÁNEA, IRREVERSIBLE

Consideremos que se produce la reacción:



Y que esta reacción es instantánea, infinitamente rápida. Debido a su rapidez, esta se llevará a cabo en un plano, denominado plano de reacción en el que se consumen los reactivos (Figura 6.8 A) [1-3, 5].

La posición del plano de reacción (x_1) dependerá de las concentraciones medias de cada uno de los reactivos, de sus difusividades y de la relación estequiométrica de la reacción.

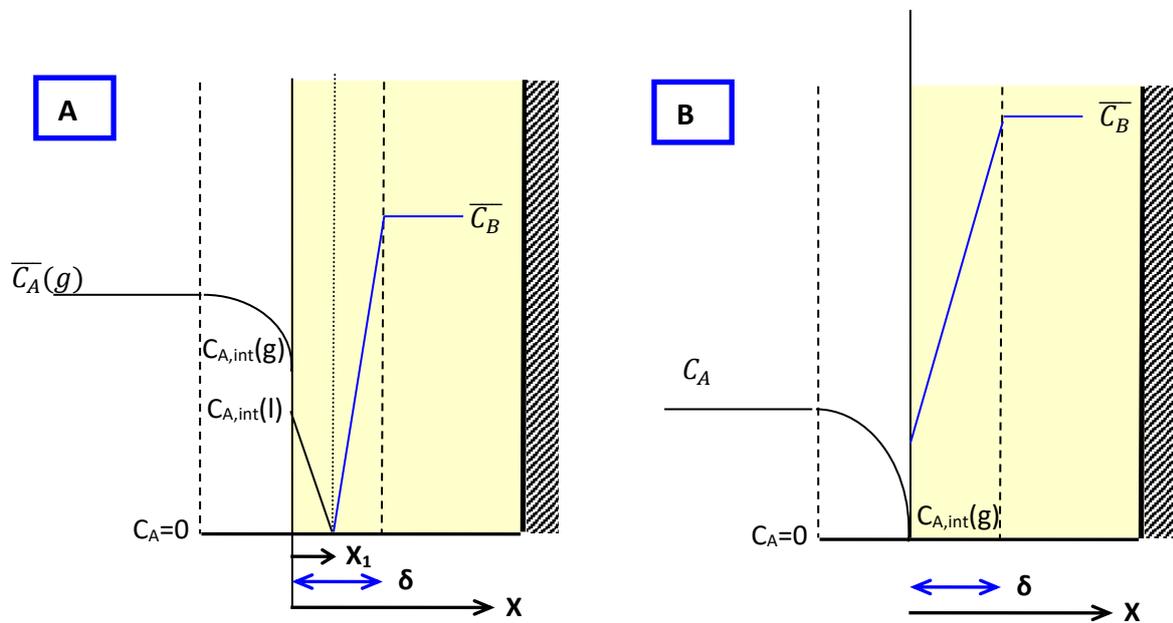


Figura 6.8: Perfiles de concentración para: A) Reacción instantánea y B) Reacción instantánea y superficial.

En cada zona, valores de x comprendidos entre 0 y x_1 y valores de x entre x_1 y δ , existirá un solo componente y el fenómeno será de difusión pura, sin reacción.

La condición de contorno de consumo por reacción se establece en el plano de reacción donde, además, las concentraciones de los reactivos son nulas.

La densidad de flujo de cada componente es:

$$\begin{aligned} \phi_A &= k_{gA} \cdot (\bar{C}_{Ag} - C_{A,int(g)}) = -D_A \cdot \left. \frac{dC_A}{dx} \right|_{x=0} \\ \phi_B &= D_B \cdot \left. \frac{dC_B}{dx} \right|_{x=x_1} \end{aligned}$$

En cada zona el balance de materia, en estado estacionario, teniendo en cuenta lo establecido en el modelo de la película (punto 3) con relación a las densidades de flujo y que no existe reacción química en ellas (la cual se produce solo en el plano de reacción), será:

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} = 0 \quad y \quad \frac{d^2 C_B}{dx^2} = 0$$

Con las siguientes condiciones de contorno para cada una de ellas:

$$\begin{array}{l|l} x = 0 & C_A = C_{A,int(l)} \\ x = x_1 & C_A = 0 \end{array} \quad \left| \quad \begin{array}{l} x = \delta & C_B = \bar{C}_B \\ x = x_1 & C_B = 0 \end{array} \right.$$

De donde:

$$\phi_A = D_A \cdot \frac{C_{A,int(l)}}{x_1} \quad y \quad \phi_B = D_B \cdot \frac{\bar{C}_B}{(\delta - x_1)}$$

Por estequiometría:

$$\frac{\emptyset_A}{\alpha_A} = \frac{\emptyset_B}{\alpha_B} \quad 6.18$$

$$D_A \cdot \frac{C_{A,int(l)}}{x_1} = D_B \cdot \frac{\overline{C}_B}{(\delta - x_1)} \cdot \frac{\alpha_A}{\alpha_B}$$

De la cual es posible despejar x_1 , es decir, la posición del plano de reacción:

$$x_1 = (\delta - x_1) \cdot \frac{\alpha_B \cdot D_A \cdot C_{A,int(l)}}{\alpha_A \cdot D_B \cdot \overline{C}_B}$$

$$x_1 + x_1 \cdot \frac{\alpha_B \cdot D_A \cdot C_{A,int(l)}}{\alpha_A \cdot D_B \cdot \overline{C}_B} = \delta \cdot \frac{\alpha_B \cdot D_A \cdot C_{A,int(l)}}{\alpha_A \cdot D_B \cdot \overline{C}_B}$$

$$x_1 = \frac{\delta \cdot \frac{\alpha_B \cdot D_A \cdot C_{A,int(l)}}{\alpha_A \cdot D_B \cdot \overline{C}_B}}{1 + \frac{\alpha_B \cdot D_A \cdot C_{A,int(l)}}{\alpha_A \cdot D_B \cdot \overline{C}_B}}$$

$$x_1 = \frac{\delta}{\frac{\alpha_A \cdot D_B \cdot \overline{C}_B}{\alpha_B \cdot D_A \cdot C_{A,int(l)}} + 1} \quad 6.19$$

$$\emptyset_A = D_A \cdot \frac{C_{A,int(l)}}{\delta} \cdot \left[\frac{\alpha_A \cdot D_B \cdot \overline{C}_B}{\alpha_B \cdot D_A \cdot C_{A,int(l)}} + 1 \right]$$

$$\delta = \frac{D_A}{k_{cA}}$$

$$\emptyset_A = k_{cA} \cdot C_{A,int(l)} \cdot \left[\frac{\alpha_A \cdot D_B \cdot \overline{C}_B}{\alpha_B \cdot D_A \cdot C_{A,int(l)}} + 1 \right] \quad 6.20$$

Y el factor de reacción para una reacción instantánea:

$$F_\infty = \frac{\emptyset_A}{k_{cA} \cdot C_{A,int(l)}} = \frac{\alpha_A \cdot D_B \cdot \overline{C}_B}{\alpha_B \cdot D_A \cdot C_{A,int(l)}} + 1 \quad 6.21$$

Para ponerlo en función de concentraciones conocidas (\overline{C}_{Ag} y \overline{C}_B) y los coeficientes de transferencia del lado del gas y del lado del líquido (k_{gA} y k_{cA}), debemos tener en cuenta que:

$$\emptyset_A = k_{gA} \cdot (\overline{C}_{Ag} - C_{A,int(g)}) \quad y \quad K = \frac{C_{A,int(g)}}{C_{A,int(l)}}$$

Que junto a la ecuación (20) nos permite obtener:

$$k_{gA} \cdot (\overline{C_{Ag}} - K \cdot C_{A,int(l)}) = k_{cA} \cdot C_{A,int(l)} \cdot \left[\frac{\alpha_A \cdot D_B \cdot \overline{C_B}}{\alpha_B \cdot D_A \cdot C_{A,int(l)}} + 1 \right]$$

$$k_{gA} \cdot \overline{C_{Ag}} - k_{gA} \cdot K \cdot C_{A,int(l)} = k_{cA} \cdot \frac{\alpha_A \cdot D_B \cdot \overline{C_B}}{\alpha_B \cdot D_A} + k_{cA} \cdot C_{A,int(l)}$$

$$k_{cA} \cdot C_{A,int(l)} + k_{gA} \cdot K \cdot C_{A,int(l)} = k_{gA} \cdot \overline{C_{Ag}} - k_{cA} \cdot \frac{\alpha_A \cdot D_B \cdot \overline{C_B}}{\alpha_B \cdot D_A}$$

$$C_{A,int(l)} = \frac{k_{gA} \cdot \overline{C_{Ag}} - k_{cA} \cdot \frac{\alpha_A \cdot D_B \cdot \overline{C_B}}{\alpha_B \cdot D_A}}{k_{cA} + k_{gA} \cdot K}$$

Y finalmente:

$$\emptyset_A = k_{gA} \cdot (\overline{C_{Ag}} - K \cdot C_{A,int(l)})$$

$$\emptyset_A = k_{gA} \cdot \left(\overline{C_{Ag}} - K \cdot \frac{k_{gA} \cdot \overline{C_{Ag}} - k_{cA} \cdot \frac{\alpha_A \cdot D_B \cdot \overline{C_B}}{\alpha_B \cdot D_A}}{k_{cA} + k_{gA} \cdot K} \right)$$

$$\emptyset_A = k_{gA} \cdot \left(\frac{k_{cA} \cdot \overline{C_{Ag}} + k_{gA} \cdot K \cdot \overline{C_{Ag}} - K \cdot k_{gA} \cdot \overline{C_{Ag}} + k_{cA} \cdot \frac{\alpha_A \cdot D_B \cdot \overline{C_B}}{\alpha_B \cdot D_A} \cdot K}{k_{cA} + k_{gA} \cdot K} \right)$$

$$\emptyset_A = \frac{k_{gA} \cdot k_{cA}}{k_{cA} + k_{gA} \cdot K} \cdot \left[\overline{C_{Ag}} + \frac{\alpha_A \cdot D_B \cdot \overline{C_B}}{\alpha_B \cdot D_A} \cdot K \right] \quad 6.22$$

A partir de la cual podemos obtener el factor de reacción en función de las concentraciones del seno de las fases.

Para el diseño de un equipo de absorción con reacción química instantánea, que consiste en el cálculo del flujo a través de la interfase, se emplea la ecuación 6.20 si no hay resistencia en el film gaseoso, pero si todas las resistencias son importantes debemos utilizar la ecuación 6.22.

De la ecuación 6.19 vemos que cuando $\overline{C_B}$ aumenta, el plano de reacción se desplaza hacia la interfase ($x_1 \rightarrow 0$) y cuando $x_1 = 0$ el plano de reacción se encontrará en la interfase (Figura 6.8 B).

La concentración de B, $\overline{C_B}$, que generaría tal situación sería la concentración máxima que debería utilizarse, pues una mayor representaría un exceso del componente B y no modificaría el factor de reacción.

Cuando $x_1 = 0$, el plano de reacción se encuentra en la interfase y:

$$C_{A,int(l)} = 0 \quad y \quad C_{A,int(g)} = 0$$

La densidad de flujo de A, en función del coeficiente de transferencia del lado del gas, es:

$$\phi_A = k_{gA} \cdot \overline{C_{Ag}}$$

Por otra parte, para $x_1 = 0$ obtenemos:

$$\phi_A = \phi_B \cdot \frac{\alpha_A}{\alpha_B} = D_B \cdot \frac{\overline{C_B}}{(\delta - x_1)} \cdot \frac{\alpha_A}{\alpha_B}$$

$$x_1 = 0, \quad \overline{C_B} = \overline{C_{Bm}} \quad (\overline{C_B} \text{ máximo})$$

Reemplazando δ :

$$\delta = \frac{D_A}{k_{cA}}$$

$$\phi_A = \frac{D_B \cdot \overline{C_{Bm}} \cdot k_{cA}}{D_A} \cdot \frac{\alpha_A}{\alpha_B}$$

Dado que los flujos son iguales a ambos lados de la interfase:

$$\phi_A = \frac{D_B \cdot \overline{C_{Bm}} \cdot k_{cA}}{D_A} \cdot \frac{\alpha_A}{\alpha_B} = k_{gA} \cdot \overline{C_{Ag}} \quad 6.23$$

De donde es posible obtener $\overline{C_B}$ máximo:

$$\overline{C_{Bm}} = \frac{\alpha_B}{\alpha_A} \cdot \frac{D_A}{D_B} \cdot \frac{k_{gA}}{k_{cA}} \cdot \overline{C_{Ag}}$$

En el caso en que $\overline{C_B} < \overline{C_{Bm}}$ se utilizará la ecuación 6.20 o 6.22 para calcular la densidad de flujo ϕ_A .

Pero si se presenta el caso contrario $\overline{C_B} > \overline{C_{Bm}}$ se deberá utilizar la ecuación 6.23.

BIBLIOGRAFÍA

1. Danckwerts P.V., "Gas-Liquid Reactions". Ed. Prentice-Hall, New York (1965).
2. Charpentier, J.C., "Mass-transfer rates in gas-liquid absorbers and reactors". Academic Press. Inc., Nancy, Francia (1981).
3. Farina, I.; Ferretti, O.; Barreto, "Introducción al Diseño de los Reactores Químicos". EUDEBA, Buenos Aires (1986).
4. Contreras L., "Sistemas Heterogéneos", (2010).

https://www.academia.edu/24608957/SISTEMAS_HETEROG%C3%89NEOS

5. Missen, R.W.; Mims, Ch.A.; Saville, B.A.; "Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics". John Wiley & Sons, Inc., Estados Unidos (1999).
6. Kramers, H.; Westerterp, K. R.; "Elements of Chemical Reactor Design and Operation". Chapman and Hall LTD. London (1963).
7. Llanos Villarroel, M. A. Tema 4. Absorción de gases. Procesos de separación en Ingeniería Ambiental.
<https://es.slideshare.net/slideshow/tema-4-psia/23788994>.
8. Castro, J. H., Integración de los procesos heterogéneos en el análisis de la cinética de producción de biodiésel usando enzimas inmovilizadas en un reactor por lotes. Tesis Doctoral.
https://www.researchgate.net/figure/Figura-6-Biorreactores-para-la-produccion-enzimatica-de-biodiesel-A-Reactor-de-tanque_fig5_316148428



The background of the slide features a graph with two curves, C_A and C_B , plotted against time. The C_A curve starts at a high value and decreases exponentially towards zero. The C_B curve starts at zero, rises to a peak, and then gradually decays. A vertical red dashed line is drawn from the x-axis to the C_B curve, indicating a specific time point. The x-axis is labeled t_{max} at the bottom left. The graph is framed by blue and grey geometric shapes in the corners.

CAPÍTULO 7 INTRODUCCIÓN AL DISEÑO DE REACTORES

t_{max}

INTRODUCCIÓN AL DISEÑO DE REACTORES

INTRODUCCIÓN

En un proceso químico industrial, las materias primas atraviesan una serie de etapas hasta llegar a la formación del o de los productos deseados. Estas etapas pueden involucrar operaciones físicas, tales como filtración, destilación, extracción, condensación y vaporización y transformaciones o reacciones químicas. El lugar donde se llevan a cabo estas últimas recibe el nombre de reactor químico y es el corazón de la mayoría de las industrias químicas.

El conocimiento de la cinética química y del diseño de reactores distingue al ingeniero químico de los demás ingenieros.

Llamamos reactor químico a un equipo o porción de espacio limitada de alguna manera dentro de la cual ocurren reacciones químicas. Esta definición es muy amplia e incluye tanto a un balón de laboratorio, como a un alto horno, a un motor de explosión o a los cohetes de una nave espacial.

No obstante, en este curso, limitaremos la definición de reactor químico a aquellos equipos cuyo funcionamiento tiene por objeto la producción de sustancias, mediante reacciones químicas, con fines industriales.

Cabe aclarar que la metodología empleada para el estudio y las ecuaciones aplicadas son similares para cualquier equipo dentro del cual ocurra una reacción química.

Consideraciones con respecto a las fases

El sistema puede poseer una o más fases (Figura 7.1), cuyas composiciones varían punto a punto e instante a instante por efecto de la reacción química que ocurre en el seno de por lo menos alguna de ellas.

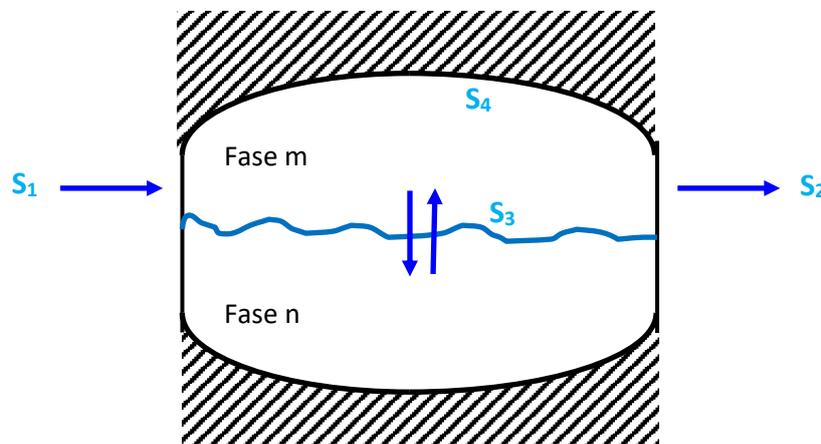


Figura 7.1: Representación esquemática de un sistema reaccionante heterogéneo

Las fases se encuentran separadas, o mejor aún conectadas entre sí, por medio de interfases (Figura 7.1), a través de las cuales se establecen flujos de calor y de materia. En el presente desarrollo nos limitaremos al planteo de las ecuaciones de balance en la fase en la cual ocurre la reacción.

Consideraciones con respecto a las ecuaciones diferenciales

Se describe el sistema a través de un conjunto de ecuaciones diferenciales a derivadas

parciales (de materia, energía y cantidad de movimiento) que relacionan las variables de estado con la posición y el tiempo.

El estado de una fase se define a través de la composición, el contenido energético y el estado fluido dinámico.

Las ecuaciones diferenciales de cada fase se encuentran vinculadas a través de las condiciones de contorno que establecen los flujos o las propiedades a través de las interfases.

Con relación a la ecuación de cambio de cantidad de movimiento, podemos decir, que el estado fluido dinámico, por lo general, no se perturba sensiblemente por efecto de la reacción química. De manera que, la ecuación de cantidad de movimiento no se encuentra acoplada con la de composición y contenido energético, por lo que es posible resolverla individualmente para obtener el perfil de velocidad, que posteriormente será empleado en las otras ecuaciones.

Con respecto a la ecuación de cambio de la energía, podemos señalar que los cambios más importantes son los asociados al ΔH_{MEZCLA} , debido a los cambios de composición.

CLASIFICACIÓN DE LOS REACTORES

Un reactor se considera ideal, si sigue un modelo de flujo ideal. El modelo de flujo tiene dos extremos de mezcla que representan la máxima mezcla posible y la inexistencia de la misma y constituyen los dos modelos de flujos ideales posibles que se denominan MEZCLA PERFECTA y FLUJO PISTÓN [1]. Ellos constituyen dos extremos entre los cuales se encuentran prácticamente todos los equipos reales.

Los reactores pueden clasificarse según los siguientes criterios [2-3]:

- Número de fases en contacto, que depende del tipo de reacción química que se lleve a cabo, en homogéneos (una fase) y heterogéneos (2 o más fases).
- Tipo de modelo de flujo, o grado de mezclado, en ideal (mezcla perfecta o flujo pistón) o real.
- Modo de operación: continuo, discontinuo y semi-continuo.
- Evolución en el tiempo: régimen estacionario y régimen no estacionario.

Nos referiremos a continuación a los reactores ideales, las hipótesis que se realizan para los dos modelos de flujo existentes (que permiten interpretar la dependencia de la composición con la posición) y las distintas formas de operación.

Reactores Tanque Agitado

Los reactores de mezcla perfecta, también llamados reactores tanque agitado poseen las siguientes características geométricas: son de forma esférica o cilíndrica con diámetro y altura similares. Se encuentran perfectamente agitados, por lo tanto, se acepta la hipótesis de que la composición es uniforme en su interior; esto último constituye la *hipótesis de mezclado perfecto* [1-2]. Pueden ser abiertos o de flujo continuo, o cerrados, lo que da lugar a la existencia de reactores tanque agitado continuo (TAC) y discontinuo (TAD) respectivamente. En los segundos las superficies S_1 y S_2 son nulas, mientras que en los reactores TAC, las secciones de entrada S_1 y S_2 son pequeñas, por lo tanto, en ellas la densidad de flujo convectivo es grande frente al difusivo.

TAC

En un sistema continuo, la mezcla del sistema es perfecta con lo que las propiedades intensivas (concentración y temperatura) son uniformes en todo el recinto. Esta hipótesis de mezcla perfecta implica que la corriente de salida del reactor tiene idéntica

composición y temperatura que el contenido del mismo. El efecto producido por la agitación corresponde a un salto en escalón de la concentración entre la corriente de entrada y el contenido del reactor o la corriente de salida (Figura 7.2) [2].

Puede utilizarse un solo tanque, pero frecuentemente se emplean varios conectados en serie, que conforman una batería de reactores.

Se emplean en la industria química orgánica y en reacciones que necesitan de una agitación especial tales como las reacciones heterogéneas gas-líquido, sólido-líquido y líquido-líquido.

En la Figura 7.2 se representa la variación de la concentración del reactivo frente a la posición o el tiempo.

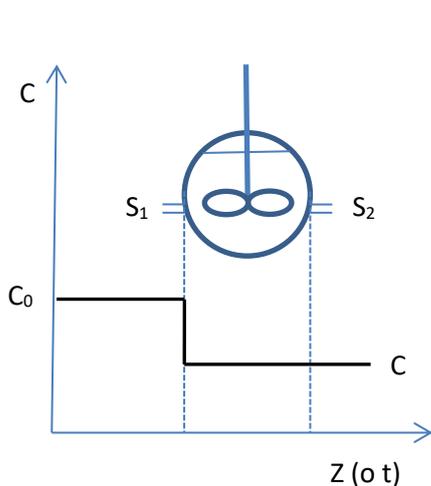


Figura 7.2: Reactor TAC. Variación tipo escalón con la concentración del reactivo

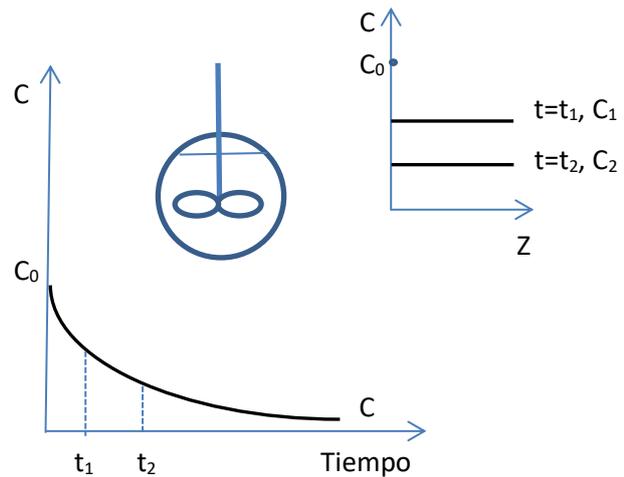


Figura 7.3: Reactor TAD. Variación de la concentración del reactivo vs el tiempo

TAD

Se emplean tanques en los que la masa reaccionante es procesada en forma intermitente. En ellos, la mezcla reaccionante se agita y mezcla de forma tal que la composición y la temperatura puedan considerarse uniformes en todas las coordenadas espaciales, a cada instante [2]. Durante el proceso, ningún reactivo y/o producto es suministrado o extraído del tanque en el transcurso del ciclo de reacción.

En este tipo de reactor, el tiempo es la variable independiente y la composición varía en función del tiempo (Figura 7.3). No obstante, para cada instante de tiempo, la composición permanece constante en función de la posición (representación gráfica en el extremo superior derecho de la Figura 7.3).

Se emplean para pequeñas producciones tales como la industria farmacéutica y la de los colorantes. Además, el mismo reactor puede ser empleado para producir distintas sustancias en días diferentes.

Esta forma operativa resulta poco apropiada para la obtención de grandes producciones como consecuencia de los costos ocasionados por las tareas de carga, descarga y limpieza del reactor.

El tipo de reacciones en las que se emplean involucran reacciones entre líquidos y en menor medida entre un sólido y un líquido.

Reactor tubular de Flujo Pistón (RT-FP)

Los reactores tubulares de flujo pistón son equipos con una dimensión mucho más desarrollada que las otras dos, como puede ser un tubo cilíndrico (Figura 7.4). En este tipo de reactores, el fluido se mueve a través del mismo en forma similar a un pistón. Estos equipos son siempre abiertos o de flujo continuo y por lo general trabajan en estado estacionario, aunque podrían trabajar en estado no estacionario.

Estos reactores presentan las siguientes características:

1) En cualquier sección transversal normal al movimiento del fluido, las propiedades intensivas tales como composición, temperatura, densidad, etc. son uniformes.

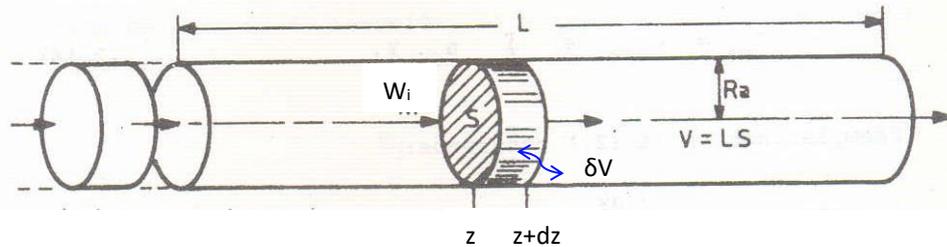


Figura 7.4: Representación esquemática de un RT-FP y un elemento de volumen δV

2) La velocidad del fluido es también constante en una sección transversal del reactor. De la observación de la Figura 7.5 puede concluirse que el perfil correspondiente al flujo turbulento es el que más se asimila al perfil plano perteneciente al flujo pistón.

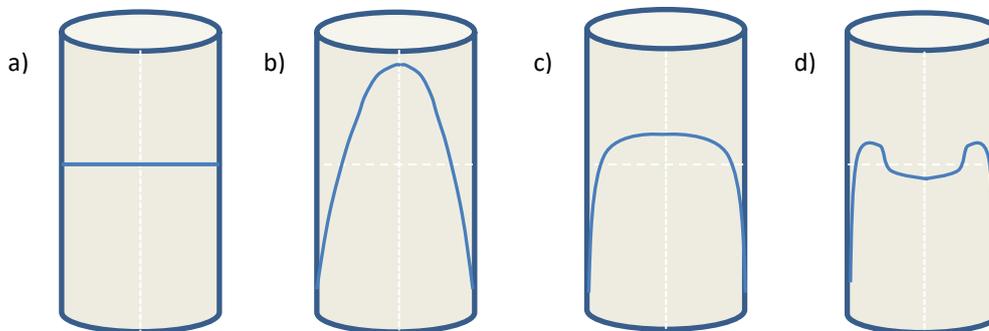


Figura 7.5: Perfiles radiales de velocidad en reactores tubulares: a) Flujo Pistón, b) Flujo laminar, c) Flujo turbulento y d) Flujo a través de lecho relleno. Adaptada de [1]

3) Las velocidades de difusión son despreciables frente al flujo másico, por lo que puede considerarse que las moléculas de reactivos y productos no difunden desde un elemento de fluido (δV) a otro anterior o posterior al mismo durante su pasaje a través del reactor. Vale decir, no existe retomezclado del fluido.

4) Existe una variación continua de la concentración de los reactivos en la dirección del flujo (Figura 7.6) [2].

Los puntos 1 al 3 mencionados constituyen la *hipótesis de flujo pistón* [1-2].

Son usados en diversas reacciones en fase gas a escala industrial y también en algunas reacciones en fase líquida. Se emplean en gran proporción para reacciones catalíticas.

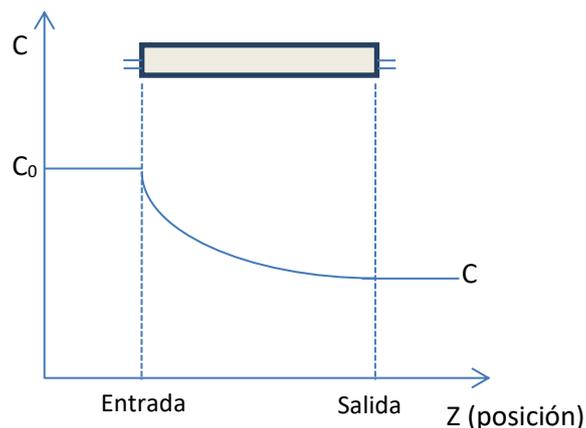


Figura 7.6: Reactor Tubular de Flujo Pistón. Variación de la Concentración del reactivo en función de la longitud

Reactores semi-continuos

Los reactores semi-continuos son aquellos en los cuales existe una combinación de las dos formas operativas estudiadas anteriormente que son las operaciones continuas y las discontinuas. Desde el punto de vista del grado de mezclado, son reactores perfectamente agitados. La composición y temperatura son uniformes en todas las coordenadas espaciales, no obstante, son variables en el tiempo [2].

La operación semi-continua es recomendable en los siguientes casos:

- 1) Cuando se desea lograr un elevado rendimiento de un compuesto, en reacciones entre un gas y un líquido, ya que es posible controlar la concentración del reactivo en fase gas, manteniéndola baja hasta la finalización de la operación.
- 2) Para reacciones exotérmicas y con velocidades de reacción elevadas que, de realizarse en un reactor discontinuo, la elevación de la temperatura podría ser perjudicial.
- 3) Cuando es deseable realizar la extracción continua de uno de los productos de reacción, a fin de obtener mayores conversiones, en reacciones limitadas por el equilibrio químico.

Estado estacionario y estado no estacionario

El estado estacionario es invariante con el tiempo. Los sistemas continuos responden a esta característica. Las propiedades intensivas, tales como composición y temperatura varían con la posición en el sistema, pero resultan inalterables en el tiempo [2].

Por otra parte, el estado no estacionario es dependiente del tiempo. En los discontinuos y semi-continuos, la composición cambia con el tiempo, aunque puede tener uniformidad a través de sus coordenadas espaciales.

En los sistemas continuos, también pueden presentarse estados no estacionarios cuando se producen perturbaciones o cambio de sus condiciones operativas, que corresponden a períodos necesarios para alcanzar un nuevo estado estacionario.

BALANCE DE MATERIA

Consideremos un sistema heterogéneo, como el representado en la Figura 7.7, en el cual la reacción química se lleva a cabo en la fase m, la que se encuentra conectada con la fase n a través de la interfase S_3 .

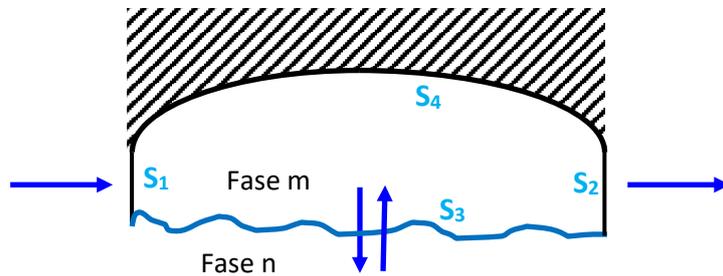


Figura 7.7: Representación esquemática de la fase (m) en la cual ocurre la reacción química

La fase m se encuentra contenida entre las superficies S_1 , S_2 , S_3 y S_4 .

S_1 y S_2 son las superficies de entrada y salida de materia. A través de ellas se producen flujos convectivos importantes y los flujos difusivos son mucho menores que los convectivos.

S_3 es la superficie de la interfase. A través de la misma solo se llevan a cabo flujos difusivos.

Finalmente, S_4 es una superficie impermeable a los flujos de materia.

A continuación, planteamos las ecuaciones de cambio para las I sustancias que componen la fase m, donde se lleva a cabo la reacción química:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (C_i v) + \nabla \cdot (D_i \nabla C_i) + R_i \quad i = 1, 2, 3 \dots I \quad 7.1$$

Integrando sobre el volumen total de la fase reaccionante obtenemos:

$$\int_V \frac{\partial C_i}{\partial t} dV = - \int_V \nabla \cdot (C_i v) dV + \int_V \nabla \cdot (D_i \nabla C_i) dV + \int_V R_i dV \quad i = 1, 2, 3 \dots I \quad 7.2$$

Esta ecuación puede ser resuelta aplicando el teorema de Gauss a las integrales que contienen los términos correspondientes a la variación de la densidad de flujo convectivo y difusivo respectivamente. De esta manera, las integrales sobre el volumen total de la fase reaccionante de las densidades de flujo convectivo y difusivo respectivamente se transforman en las integrales sobre la superficie que rodea dicho volumen, de las correspondientes densidades de flujo, quedando la ecuación 2 expresada como se indica a continuación:

$$\int_V \frac{\partial C_i}{\partial t} dV = - \int_S (C_i v) dS + \int_S (D_i \nabla C_i) dS + \int_V R_i dV \quad i = 1, 2, 3 \dots I \quad 7.3$$

(1)
(2)
(3)
(4)

Analizaremos los diferentes términos de la ecuación 7.3.

- (1) El primer término nos da la variación del número total de moles de la especie i , en el tiempo.

$$\int_V \frac{\partial C_i}{\partial t} dV = \frac{\partial n_i}{\partial t}$$

- (2) Las integrales de las densidades de flujos convectivos a través de las superficies S_1 y S_2 , pueden plantearse como:

$$\int_{S_1} (C_i v) dS = W_{i1}$$

$$\int_{S_2} (C_i v) dS = W_{i2}$$

Donde W_i es el flujo de materia de la especie i , medido en moles por unidad de tiempo. A través de las superficies S_3 y S_4 no hay flujos convectivos, por lo tanto, W_{i3} y W_{i4} son nulos.

Si S_1 es la sección de entrada y S_2 la sección de salida, los flujos convectivos a través de las mismas resultan:

$$\int_{S_1+S_2} (C_i v) dS = W_{i2} - W_{i1} = \Delta W_i^C$$

$$- \int_{S_1+S_2} (C_i v) dS = -\Delta W_i^C$$

- (3) Con respecto a los flujos difusivos suponemos que en las bocas de entrada y salida son despreciables frente a los convectivos. No existen flujos difusivos a través de la superficie S_4 .

$$\int_{S_1+S_2} (D_i \nabla C_i) dS = 0$$

$$\int_{S_4} (D_i \nabla C_i) dS = 0$$

La fase m se conecta con la fase n por medio de la superficie S_3 , a través de la cual se establecen flujos difusivos de materia.

$$\int_{S_3} (D_i \nabla C_i) dS = \int_{S_3} dW_i^D$$

De modo que la ecuación resultante es:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\Delta W_i + \int_{S_3} dW_i^D + \int_V R_i dV \quad i = 1, 2, 3 \dots I \quad 7.4$$

De acuerdo a cuáles sean las Hipótesis válidas para interpretar los perfiles de concentración, se resolverán las integrales planteadas para cada tipo de reactor. A continuación, obtendremos las expresiones de balance de materia para la sustancia i , para cada uno de los reactores ideales mencionados.

BALANCE DE MATERIA PARA UN REACTOR TAC

Teniendo en cuenta que la composición no cambia en ningún punto del reactor:

$$\int_V R_i dV = R_i \cdot V$$

Y también:

$$\int_{S_3} dW_i^D = W_i^D$$

Dado que las integrales de los flujos difusivos sobre las bocas de entrada y salida pueden despreciarse, tenemos:

$$\frac{dn_i}{dt} = -\Delta W_i^C + W_i^D + R_i \cdot V \quad i = 1, 2, 3 \dots I \quad 7.5$$

Esta expresión define el funcionamiento de cada fase de un tanque agitado continuo. Si hay una única fase presente, el término W_i^D desaparece, con lo cual para reactores homogéneos tendremos:

$$\frac{dn_i}{dt} = -\Delta W_i^C + R_i \cdot V \quad i = 1, 2, 3 \dots I \quad 7.6$$

Relaciones estequiométricas

Presentamos las relaciones estequiométricas en función del número de moles, los flujos molares y las concentraciones.

a) Número de moles

$$n_i = n_i^0 + \alpha_i \cdot X$$

Si multiplicamos y dividimos al segundo miembro por n_1^0 , número de moles iniciales del componente guía que, por lo general es el reactivo en defecto es:

$$n_i = n_1^0 \left(\frac{n_i^0}{n_1^0} + \alpha_i \cdot \frac{X}{n_1^0} \right)$$

Y teniendo en cuenta que:

$$\beta_i = \frac{n_i^0}{n_1^0} \quad y \quad \eta = \frac{X}{X_{max}} = \frac{X}{n_1^0}$$

Suponiendo que el grado de avance máximo es aquel que corresponde al agotamiento del reactivo guía o reactivo en defecto, que ocurre cuando $n_1=0$.

Resulta:

$$n_i = n_1^0(\beta_i + \alpha_i \cdot \eta) \quad 7.7$$

b) Flujos molares

Una relación similar a la anterior se obtiene para los flujos:

$$W_i = W_1^0(\beta_i + \alpha_i \cdot \eta) \quad 7.8$$

c) Concentraciones

Para definir las concentraciones basta dividir el número de moles n_i sobre el volumen total, pero cuando la reacción ocurre acompañada de cambios en el volumen, esto debe ser tenido en cuenta. No obstante, el cambio de volumen a temperatura constante será función de la composición, la cual a su vez es función de la composición inicial y la conversión. De manera que, las variaciones en el volumen pueden ser representadas por la siguiente ecuación:

$$V = V_0 \cdot \varphi(\eta) \quad 7.9$$

Con lo cual:

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_1^0(\beta_i + \alpha_i \cdot \eta)}{V_0 \cdot \varphi(\eta)}$$
$$c_i = c_1^0 \cdot \frac{(\beta_i + \alpha_i \cdot \eta)}{\varphi(\eta)} \quad 7.10$$

La función $\varphi(\eta)$ es difícil de definir analíticamente. Sin embargo, para la mayoría de las reacciones en fase líquida se mantiene muy próxima a uno, de modo que podemos plantear una aproximación lineal del tipo:

$$\varphi(\eta) = 1 + \varepsilon \cdot \eta$$

Donde ε es una constante que se debe determinar experimentalmente, para un sistema de composición inicial dada.

Para reacciones en fase gaseosa, la función $\varphi(\eta)$ se puede definir analíticamente y es lineal. Aplicando la Ley de los gases ideales:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Y

$$P \cdot V_0 = n_0 \cdot R \cdot T$$

Donde n y n_0 son los moles totales actuales y los moles totales iniciales respectivamente, es decir:

$$n = \sum_i n_i$$

Y

$$n_0 = \sum_i n_{i0}$$

A presión constante, la función $\varphi(\eta)$ tomará la forma:

$$\varphi(\eta) = \frac{V}{V_0} = \frac{n}{n_0} = \frac{\sum_i n_i}{n_0}$$

$$n_i = n_i^0 + \alpha_i \cdot X$$

$$\sum_i n_i = \sum_i n_i^0 + \Delta\alpha \cdot X = n_0 + \Delta\alpha \cdot X$$

$$\varphi(\eta) = \frac{n_0 + \Delta\alpha \cdot X}{n_0}$$

Considerando al componente 1 como componente guía:

$$\eta = \frac{X}{n_1^0}$$

$$\varphi(\eta) = 1 + \frac{\Delta\alpha \cdot n_1^0 \cdot \eta}{n_0} = 1 + x_{01} \cdot \Delta\alpha \cdot \eta = 1 + \varepsilon \cdot \eta$$

$$\varepsilon = x_{01} \cdot \Delta\alpha$$

El parámetro ε se puede calcular como la fracción molar del componente guía en la alimentación multiplicada por $\Delta\alpha$ que corresponde a la variación del número de moles de los productos gaseosos menos los reactivos gaseosos.

Si retomamos la ecuación general de balance para un TAC en el cual transcurre una reacción en fase homogénea (ecuación 7.6):

$$\frac{dn_i}{dt} = -\Delta W_i^C + R_i \cdot V \quad i = 1, 2, 3 \dots I$$

(1) (2) (3)

Analizando cada uno de sus términos tenemos:

(1) Término de acumulación: Si ponemos n_i en función del grado de avance o de la conversión de la reacción, las I ecuaciones se reducen a solo J correspondientes a cada una de las J reacciones linealmente independientes que se llevan a cabo en el sistema. Si existe una única reacción se reducirá a una única ecuación.

$$\frac{dn_i}{dt} = n_1^0 \cdot \alpha_i \cdot \frac{d\eta}{dt}$$

(2) Término correspondiente a la variación de la densidad de flujo convectivo, en función de la conversión:

$$W_i = W_1^0 (\beta_i + \alpha_i \cdot \eta) = W_1^0 \cdot \frac{n_i^0}{n_1^0} + W_1^0 \cdot \alpha_i \cdot \eta = W_i^0 + W_1^0 \cdot \alpha_i \cdot \eta \quad 7.11$$

$$W_i - W_i^0 = \Delta W_i^C = W_1^0 \cdot \alpha_i \cdot \eta$$

$$-\Delta W_i^C = -W_1^0 \cdot \alpha_i \cdot \eta$$

(3) Finalmente, el término correspondiente a la generación por reacción química:

$$R_i \cdot V = \alpha_i \cdot r \cdot V$$

Reemplazando los tres términos en la ecuación general de balance:

$$n_1^0 \cdot \alpha_i \cdot \frac{d\eta}{dt} = -W_1^0 \cdot \alpha_i \cdot \eta + \alpha_i \cdot r \cdot V$$

Es factible expresar el flujo molar inicial del componente guía, cuyas dimensiones son moles por unidad de tiempo, en función del caudal inicial y la concentración inicial de reactivo guía como:

$$W_1^0 = F_0 \cdot C_{10}$$

$$\frac{mol}{t} [=] \frac{vol}{t} \cdot \frac{mol}{vol}$$

Además, definimos el tiempo de residencia como el tiempo que en promedio permanecen los reactivos en el interior del reactor, como:

$$\tau_0 = \frac{V}{F_0} [=] \frac{vol}{vol/t} [=] t \quad 7.12$$

Dado que el mismo se define con relación al caudal inicial, lo designamos como τ_0 . Reemplazando W_1^0 , simplificando α_i y dividiendo la expresión sobre el volumen:

$$\frac{n_1^0}{V_0 \cdot \varphi(\eta)} \cdot \frac{d\eta}{dt} = -\frac{F_0 \cdot C_{10}}{V} \cdot \eta + r$$

Introduciendo el tiempo de residencia:

$$\frac{C_1^0}{\varphi(\eta)} \cdot \frac{d\eta}{dt} = -\frac{C_{10}}{\tau_0} \cdot \eta + r \quad 7.13$$

Esta ecuación define el comportamiento de un reactor tanque agitado continuo en estado no estacionario.

Para un reactor TAC en estado estacionario la ecuación de diseño será:

$$\frac{\eta}{\tau_0} = \frac{r}{C_{10}} \quad 7.14$$

BALANCE DE MATERIA PARA UN REACTOR TAD

Este es un reactor agitado, donde la composición es la misma en cualquier punto, de modo que es aplicable la ecuación 7.5:

$$\frac{dn_i}{dt} = -\Delta W_i^C + W_i^D + R_i \cdot V \quad i = 1, 2, 3 \dots I$$

Si además hay una sola fase presente será aplicable la ecuación 7.6:

$$\frac{dn_i}{dt} = -\Delta W_i^C + R_i \cdot V \quad i = 1, 2, 3 \dots I$$

Al ser un reactor discontinuo (cerrado), no hay flujos de entrada y salida de materia, es decir que el término proveniente de ΔW_i^C es nulo:

$$\frac{C_1^0}{\varphi(\eta)} \cdot \frac{d\eta}{dt} = r \quad 7.15$$

Se trata de una única ecuación puesto que se colocó n_i en función de la conversión, bajo la suposición de que existe una sola reacción.

El funcionamiento de este tanque es eminentemente NO estacionario, de manera que, reordenando la ecuación 7.15 se obtiene:

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{\varphi(\eta)}{C_1^0} \cdot r \quad 7.16$$

Esta ecuación se emplea para el diseño de un tanque agitado discontinuo.

BALANCE DE MATERIA PARA UN REACTOR TUBULAR DE FLUJO PISTÓN (RT-FP) [1-5]

Para derivar la ecuación de balance de materia para el reactor tubular partimos de la ecuación 7.3:

$$\int_V \frac{\partial C_i}{\partial t} dV = - \int_S (C_i v) dS + \int_S (D_i \nabla C_i) dS + \int_V R_i dV \quad i = 1, 2, 3 \dots I$$

(1)
(2)
(3)
(4)

Una de las características del reactor tubular es que la composición va variando a lo largo del mismo, pero es constante en una sección transversal, es decir, hay variaciones según el eje longitudinal z , pero no según el radio del tubo. Además, consideramos despreciables los aportes de los flujos difusivos en las bocas de entrada y salida.

Si consideramos una porción diferencial del reactor de sección transversal A y de longitud dz , es decir un diferencial de primer orden δV y consideramos que este elemento de volumen está rodeado por un elemento de superficie δS (Figura 7.8), podemos aceptar que la composición cambia muy poco en este elemento de volumen.

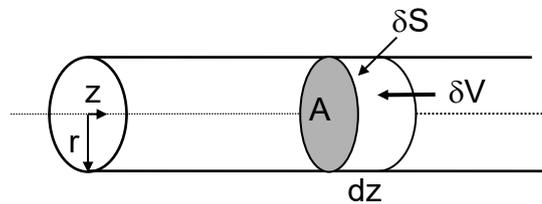


Figura 7.8: Representación esquemática de un elemento de volumen δV , en el interior de un reactor RT-FP

Donde:

$$\delta V = A \cdot dz$$

Por lo que podemos realizar las integrales de la ecuación 7.3 en el elemento de volumen δV .

Si llamamos δn_i al número total de moles de la sustancia i que se encuentra en el elemento de volumen δV , el término (1) de la ecuación 7.3 puede escribirse (tomando un elemento de volumen fijo que no depende del tiempo) como:

$$\int_{\delta V} \frac{\partial C_i}{\partial t} dV = \frac{\partial(\delta n_i)}{\partial t}$$

Llamando $-\delta W_i^C$ al cambio elemental de los flujos convectivos de entrada y salida del elemento de volumen, el primer término del segundo miembro (2) de la ecuación 3 resulta:

$$- \int_S (C_i v) dS = -\delta W_i^C$$

Además, si δS es la porción de interfase del elemento de volumen a través de la cual se realizan los flujos difusivos, el segundo término (3) será:

$$\int_{\delta S} (D_i \nabla C_i) dS = \int_{\delta S} dW_i^D = \int_{\delta S} \frac{\partial W_i^D}{\partial S} \cdot dS = \frac{\partial W_i^D}{\partial S} \cdot S|_{\delta S} = -\Phi_i^D \cdot \delta S$$

Siendo Φ_i^D la densidad de flujo a través de la interfase. Finalmente, el último término del segundo miembro (4) es:

$$\int_{\delta V} R_i dV = R_i \cdot \delta V$$

Reemplazando los términos en la ecuación 7.3 obtenemos:

$$\frac{\partial(\delta n_i)}{\partial t} = -\delta W_i^C - \Phi_i^D \cdot \delta S + R_i \cdot \delta V$$

Y dividiendo por δV :

$$\frac{\partial(\delta n_i / \delta V)}{\partial t} = -\frac{\delta W_i^C}{\delta V} - \Phi_i^D \cdot \frac{\delta S}{\delta V} + R_i \quad 7.17$$

Haciendo tender el diferencial de volumen a cero:

$$\delta V \rightarrow 0$$

Con lo cual:

$$\frac{\delta n_i}{\delta V} = C_i$$

Introduciendo el tiempo de residencia:

$$\delta \tau_0 = \frac{\delta V}{F_0}$$

Y considerando reacción en fase homogénea:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{1}{F_0} \cdot \frac{\partial W_i^C}{\partial \tau_0} + R_i$$

Colocando la ecuación en función de la conversión, teniendo en cuenta las ecuaciones 7.8 y 7.10 obtenemos:

$$\frac{C_1^0}{\varphi(\eta)} \alpha_i \cdot \frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{W_1^0 \cdot \alpha_i}{F_0} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial \tau_0} + \alpha_i \cdot r$$

Simplificando los α_i y reemplazando W_1^0 en función del caudal:

$$W_1^0 = F_0 \cdot C_{10}$$

$$\frac{C_1^0}{\varphi(\eta)} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial t} = -C_{10} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial \tau_0} + r \quad 7.18$$

Ecuación que describe el funcionamiento de un reactor tubular en estado no estacionario.

Para el caso de funcionamiento en estado estacionario, la ecuación queda:

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau_0} = \frac{r}{C_{10}} \quad 7.19$$

Dada las condiciones de entrada y salida, nos permite calcular el tiempo de residencia necesario para alcanzar las condiciones de salida. Con el tiempo de residencia es posible calcular el volumen del reactor, para su dimensionamiento.

REACTORES EXPERIMENTALES DE LABORATORIO

Los reactores experimentales de laboratorio se emplean para obtener el valor de la velocidad de reacción. La única manera de poder valorar parámetros cinéticos, tales como constantes de velocidad de reacción y órdenes con relación a reactivos y productos, es a partir de resultados experimentales [2, 6-7].

La característica más importante de los reactores experimentales es la isothermicidad del proceso, dado que esta variable afecta exponencialmente al valor de la velocidad de reacción. La constancia de la temperatura en el reactor nos permite obtener datos cinéticos precisos.

Los reactores tubulares largos no satisfacen la condición de isothermicidad, por ello, los reactores experimentales tubulares son de 10 a 20 cm de longitud y de 0,8 a 1,5 cm de diámetro.

Para realizar la determinación de la velocidad de reacción pueden utilizarse los siguientes dispositivos experimentales:

- Reactor Diferencial
- Reactor integral

Un reactor diferencial es aquel en el que la velocidad de reacción es igual en todos sus puntos debido a que la concentración y la temperatura son las mismas en todo el reactor o su variación es tan pequeña que puede considerarse un valor medio como el existente en cualquier punto. Estas condiciones se dan en un reactor continuo, tal como el TAC y en un reactor tubular que se opera de modo tal que la conversión es pequeña (<5%). En estos reactores la velocidad de reacción puede obtenerse en forma directa [2, 6-8].

El reactor integral es aquel en el que la velocidad de reacción varía debido a diferencias de temperatura, presión y/o composición, en función del tiempo (en reactores discontinuos) o de la posición en reactores continuos. En ellos se obtiene un valor promedio de la velocidad de reacción, y solamente en forma indirecta, por derivación numérica de los datos obtenidos experimentalmente, es posible obtener el valor de la velocidad de reacción. El reactor tubular continuo y el reactor TAD responden a las condiciones definidas para un reactor integral [2, 6-8].

Las determinaciones experimentales de cinéticas para reacciones homogéneas fueron vistas en el capítulo 2, empleando reactores intermitentes y utilizando el método diferencial e integral.

Ejemplificaremos, en este capítulo, las diferencias existentes entre un reactor diferencial y un reactor integral para el caso correspondiente a una reacción catalítica heterogénea. Consideremos un reactor tubular, en el cual se lleva a cabo una reacción catalítica, donde el lecho de catalizador puede ser diferencial o bien de mayor magnitud, caso en el cual tomaremos un elemento diferencial del mismo para resolver la ecuación de balance de materia.

A partir de la ecuación 7.17:

$$\frac{\partial(\delta n_i / \delta V)}{\partial t} = -\frac{\delta W_i^C}{\delta V} + \Phi_i^D \cdot \frac{\delta S}{\delta V} + R_i$$

Si

$$\delta V \rightarrow 0$$

Entonces:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\delta W_i^C}{\delta V} + \Phi_i^D \cdot \frac{\delta S}{\delta V} + R_i$$

En la determinación experimental trabajaremos bajo las siguientes condiciones:

- Estado estacionario
- No existen limitaciones de difusión por transporte externo ni limitaciones por difusión interna. Se debe evitar la existencia de estas limitaciones cuando el objetivo es determinar la velocidad de reacción. Cuando el objetivo es el diseño de reactores, de existir estas limitaciones se tienen en cuenta en el término de reacción, a través del factor de efectividad o el factor de efectividad global.

Bajo las condiciones mencionadas:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = 0 \quad y \quad \Phi_i^D \cdot \frac{\delta S}{\delta V} = 0$$

Quedando la ecuación de balance reducida a:

$$\frac{dW_i^C}{dV} = R_i$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones 7.11 y 7.12, que expresan el flujo molar del componente i y el tiempo de residencia, y sus respectivos diferenciales obtenemos:

$$\frac{W_1^0 \cdot \alpha_i}{F_0} \cdot \frac{d\eta}{d\tau_0} = \alpha_i \cdot r \quad 7.20$$

Cabe aclarar que, para una reacción catalítica, el tiempo de residencia se define en función de la masa de catalizador, según:

$$\tau_0 = \frac{w_{cat}}{F_0}$$

Donde w_{cat} es la masa de catalizador y F_0 el caudal inicial. Las unidades del tiempo de residencia son:

$$\tau_0 [=] \frac{\text{masa catalizador} \cdot \text{tiempo}}{\text{volumen}}$$

Y su diferencial:

$$d\tau_0 = \frac{dw_{cat}}{F_0}$$

Reemplazando en la ecuación 7.20 obtenemos:

$$W_1^0 \cdot \frac{d\eta}{dw_{cat}} = r \quad 7.21$$

Obtenida la ecuación de balance del reactor catalítico debemos distinguir su comportamiento de acuerdo a que se trate de un reactor diferencial o un reactor integral.

Si el reactor es diferencial, la concentración es constante en el lecho diferencial de catalizador empleado. Puedo reemplazar las derivadas por Δ , o bien colocar el cociente del valor de la conversión (que es único) y la masa de catalizador usada.

Si el reactor es integral, las variaciones de la concentración son grandes en el lecho catalítico empleado, la velocidad de reacción, que depende de la conversión varía punto a punto y debo integrar la ecuación.

Se presentan a continuación las características de cada uno de los reactores experimentales de laboratorio mencionados.

REACTOR DIFERENCIAL

Se utiliza una cantidad diferencial de catalizador, obteniéndose una conversión tan chica que la composición de entrada y salida será prácticamente la misma. Bajo estas condiciones se obtendrá directamente el valor de la velocidad de reacción correspondiente a la composición del sistema en el lecho diferencial.

Bajo las condiciones mencionadas, el reactor tubular se comportará como un TAC, en lo que, al perfil de concentración tipo escalón se refiere:

$$r = W_1^0 \cdot \frac{d\eta}{dw_{cat}} = W_1^0 \cdot \frac{\Delta\eta}{\Delta w_{cat}} = W_1^0 \cdot \frac{\eta}{w_{cat}}$$

Se obtiene así un valor numérico, que es la velocidad de reacción para una composición y temperatura dadas.

Se debe operar a pequeñas conversiones, las mismas deberán ser inferiores al 5%. Debido a la conversión diferencial que se obtiene, se necesita un método de análisis químico de alta precisión, como por ejemplo el análisis cromatográfico.

Puede emplearse también un reactor tanque agitado continuo (TAC), pero estos reactores se consideran como pseudo diferenciales, ya que proveen la velocidad de reacción con niveles de conversión de un reactor integral.

En la Tabla 7.1 se resumen las ventajas y desventajas de los reactores diferenciales:

Tabla 7.1: Reactor Diferencial: Ventajas y Desventajas

REACTOR DIFERENCIAL	
Ventajas	<input type="checkbox"/> Resulta sencillo mantener la isothermicidad del sistema. <input type="checkbox"/> No es necesario conocer la forma de la expresión cinética.
Desventajas	<input type="checkbox"/> Cada experiencia me da un único valor de r para determinadas condiciones de concentración y temperatura. <input type="checkbox"/> Se trabaja con pequeño tamaño de partículas, debido a lo cual puede existir una pérdida de carga elevada.

REACTOR INTEGRAL

En estos reactores existe una modificación grande de la concentración, por lo que la velocidad de reacción varía punto a punto.

Por este motivo debo integrar la ecuación diferencial deducida 7.21.

Puedo medir el caudal y la composición a la salida, a temperatura constante, pero no conozco la forma de la expresión cinética.

Si se conociera la velocidad de reacción en función de la conversión, el cociente w_{cat}/W_1^0 podría ser determinado por integración. Pero nos encontramos frente al problema inverso, es decir, necesitamos determinar la velocidad de reacción a distintas conversiones.

$$\int_0^{\eta} \frac{d\eta}{r(\eta)} = \int_0^{w_{cat}} \frac{dw_{cat}}{W_1^0}$$

Los reactores tubulares (RT) y tanque agitado discontinuo (TAD), se comportan como un reactor integral. En los primeros el tiempo es el tiempo de residencia τ_0 , mientras que en los últimos se trata del tiempo real.

A partir de las medidas determinadas experimentalmente se obtiene la concentración/ conversión en función del tiempo t/τ_0 , según corresponda (Figura 7.9 A y B).

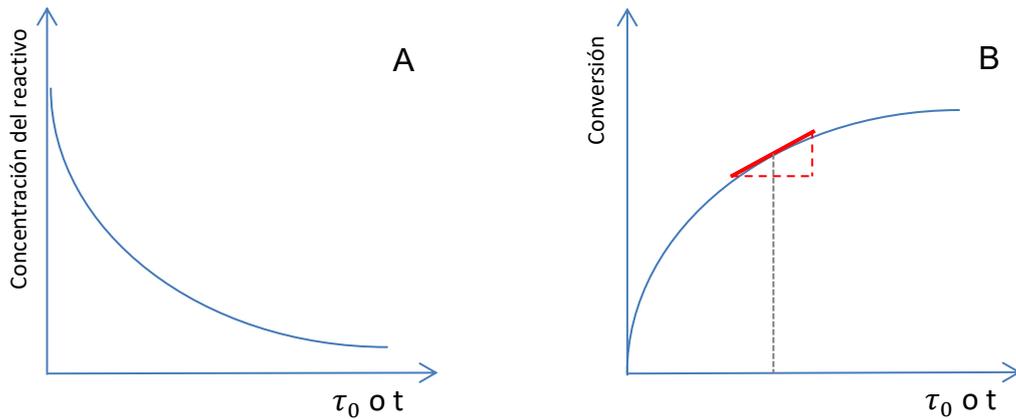


Figura 7.9: A) Concentración en función del tiempo. B) Conversión en función del tiempo. τ_0 para reactores tubulares y t para TAD.

Las pendientes de la curva en distintos puntos representan la velocidad de consumo del reactivo (Figura 7.9 A) y la velocidad de reacción (Figura 7.9 B) respectivamente de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$A) \quad R_A = \frac{dC_A}{dt} = -r$$

$$B) \quad r = \frac{d\eta}{dt}$$

Los parámetros del modelo cinético se obtienen aplicando algún método numérico a los datos de conversión versus tiempo de residencia (o bien versus tiempo real en el caso de los TAD).

Para obtener la velocidad de reacción a distintos tiempos se puede derivar gráficamente (como se muestra en la Figura 7.9 B, pendiente en color rojo) o bien, una vez encontrado el modelo $\eta = \eta(\tau_0)$ o $\eta = \eta(t)$, realizar una derivación analítica de la ecuación que correlaciona los datos.

En la Tabla 7.2 se resumen las ventajas y desventajas de los reactores integrales:

Tabla 7.2: Reactor Integral: Ventajas y Desventajas

REACTOR INTEGRAL	
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Puedo registrar como varía la composición (conversión) en función del tiempo y obtener datos de velocidad de reacción a distintas concentraciones en un único experimento. <input type="checkbox"/> A elevados conversiones es posible analizar la influencia de la concentración de los productos sobre la velocidad de reacción. <input type="checkbox"/> Se pueden emplear métodos comunes de análisis químico dado que las concentraciones son elevadas.
Desventajas	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Si la reacción es muy exo o endotérmica es muy difícil controlar la temperatura. En el caso de las exotérmicas, este efecto puede ser disminuido diluyendo el catalizador con un material inerte. Se trabaja con pequeño tamaño de partículas, debido a lo cual puede existir una pérdida de carga elevada. <input type="checkbox"/> Es necesario conocer la cinética para poder integrar la expresión. Por otra parte, la determinación de pendientes de datos experimentales conduce a errores muy grandes. <input type="checkbox"/> Se deben evitar las canalizaciones, que por lo general ocurren en reactores tubulares de flujo rellenos.

DISPOSITIVOS EMPLEADOS PARA MANTENER LA ISOTERMICIDAD DEL SISTEMA

Se mencionan a continuación los medios de calentamiento empleados para mantener la isotermicidad del sistema [7]:

1. Hornos Tubulares con resistencia: Consisten en un cilindro cerámico con el elemento de calentamiento (resistencia) enrollado alrededor del cilindro. Son simples y deben ser considerados sólo para reacciones con pequeños calores de reacción. Por lo general los reactores son tubulares de vidrio pirex o cuarzo.
2. Bloques Metálicos: La carcasa del horno consiste en un cilindro metálico macizo, a la cual se conecta la resistencia. El metal, a menudo aluminio o aluminio-bronce, es adherido al tubo metálico del reactor para asegurar el buen contacto térmico.
3. Baños de Líquidos a la temperatura de ebullición: Se rodea el reactor por un baño calentado eléctricamente de un líquido en ebullición conectado a un condensador de reflujo. La altura del líquido en ebullición se mantiene por arriba del lecho catalítico más la altura correspondiente a la zona de precalentamiento.
4. Baños líquidos termostatzados: El reactor se coloca en un baño termostático o el líquido puede recircularse a través de una camisa que rodea al reactor.

Los líquidos pueden ser:

- agua (bajas temperaturas).
- aceites o mezclas de aceites que al variar la concentración entran en ebullición a distintas temperaturas.
- sales fundidas o metales, que poseen excelentes propiedades de transferencia (para temperaturas elevadas).

5. Baños de sólido fluidizado: Se precalienta aire a una temperatura 5 a 10° C por debajo/arriba de la deseada (para reacciones exo y endotérmicas respectivamente). El aire fluidiza el sólido, que por lo general es arena de una malla apropiada. El control de la temperatura se lleva a cabo a través de una camisa externa. Se emplea para temperaturas elevadas, de hasta 1000°C.

CRITERIOS PARA ELIMINAR LAS LIMITACIONES DE TRANSPORTE

Se presentan a continuación algunos criterios para eliminar las limitaciones de transporte externo e interno de materia y energía.

Desde el punto de vista experimental, no es posible dilucidar separadamente el efecto de los transportes de materia y energía.

En este apartado se analizará la modificación de las siguientes variables:

- Caudal o Flujo molar del reactivo guía
- Diámetro de partículas del catalizador
- Temperatura de reacción

a) Caudal

Para asegurar que no existen limitaciones de transporte externo, se determina la conversión del sistema (η) en función del caudal o del flujo molar, manteniendo el tiempo de residencia constante.

En la Figura 7.10 puede verse la variación de la conversión de la reacción en función del caudal, manteniendo el tiempo de residencia constante. Puede observarse que, a bajos caudales, el aporte del reactivo por difusión es bajo, de manera que el coeficiente de transferencia de materia es bajo y existe control difusivo externo. Esto afecta negativamente a la reacción disminuyendo su conversión. A partir de un determinado caudal mínimo, se observa la constancia en la conversión, seleccionando el mismo para producir la reacción. La utilización de mayores caudales conlleva a un incremento del costo del proceso.

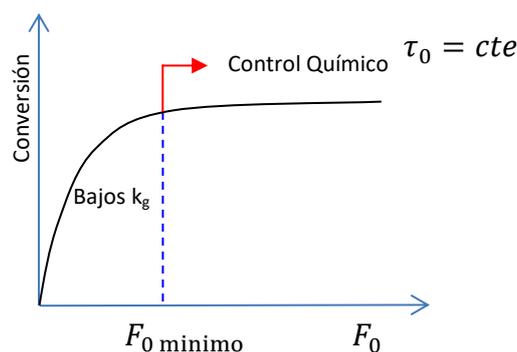


Figura 7.10: Conversión en función del caudal, a tiempo de residencia constante

Por otra parte, las opciones existentes para mantener el tiempo de residencia constante dependen del tipo de reacción que se lleve a cabo, en particular del número de fases en contacto, es decir, si la reacción es homogénea o heterogénea. En el caso de reacciones en fase homogénea, es posible modificar la longitud del reactor. Esto es factible dado que se trata de reacciones experimentales a nivel de laboratorio. En el caso de reacciones catalíticas heterogéneas es posible modificar la masa de catalizador

o bien, diluir el lecho catalítico con un material inerte.

$$\tau_0 = \frac{V}{F_0} = \frac{\pi \cdot \frac{D_t^2}{4} \cdot L}{F_0} = cte$$

$$\tau_0 = \frac{W_{cat}}{F_0} = cte$$

b) Diámetro de partículas

La modificación del tamaño de partículas del catalizador me permite analizar las limitaciones de transporte externo e interno. La vinculación con el transporte externo viene dada a través del coeficiente de transferencia de materia, que se calcula empleando el número de Re, el cual presenta como longitud característica el diámetro de las partículas. En el caso del transporte interno, al aumentar el tamaño de las partículas, se incrementan las restricciones para la difusión de las especies por el interior de las mismas. De modo que resulta conveniente el estudio de la conversión en función del diámetro de las partículas catalíticas a emplear [9].

En la Figura 7.11 se muestra la variación de la conversión de la reacción en función del tamaño de partículas catalíticas empleadas. Puede verse que, el hecho de trabajar con partículas de diámetro grandes afecta tanto al transporte externo como interno de materia y energía conduciendo a una caída en la conversión de la reacción. A partir de un determinado diámetro máximo y para valores inferiores al mismo, se observa la constancia en la conversión, seleccionando el mismo para producir la reacción en ausencia de estas limitaciones.

Si la longitud característica es pequeña, en el caso de partículas catalíticas el diámetro o radio de las mismas, el Módulo Thiele (h) es pequeño y y el factor de efectividad tiende a la unidad. Por otra parte, trabajar con partículas extremadamente pequeñas puede conducir a una gran pérdida de carga en el reactor por taponamiento. Así, resulta aconsejable el empleo del valor óptimo D_p máximo. En estos casos puede mezclarse la muestra con cuarzo de un tamaño de partículas apropiado a fin de evitar la existencia de una pérdida de carga grande.

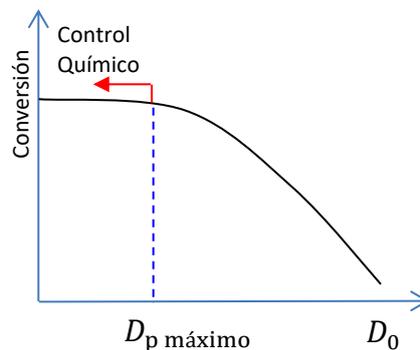


Figura 7.11: Conversión en función del diámetro de partículas catalíticas

c) Temperatura

La determinación de la velocidad de reacción (o constante de velocidad de reacción) en función de la temperatura, nos permite analizar la influencia de las limitaciones de transporte externo e interno. En términos generales, a elevadas temperaturas las

velocidades de reacción son grandes, ya que estas aumentan en forma exponencial con la temperatura. Por otra parte, bajas temperaturas conducen a bajas velocidades de reacción, existiendo en estos casos control químico. Este análisis posibilita seleccionar el rango de temperaturas de trabajo dentro del cual no existen limitaciones de transporte externo ni interno [9].

La Figura 7.12 muestra la variación de la constante cinética de velocidad de reacción en función de $1/T$, expresada en K^{-1} . El gráfico constituye un típico gráfico de Arrhenius, a partir del cual es posible obtener la energía de activación. Cuando existe control químico, la pendiente de la recta resulta igual a $-E/R$ de donde es posible obtener la energía de activación de la reacción. Si la difusión interna es el fenómeno que controla el proceso la energía de activación cae a la mitad de la que se obtendría en caso de existir control químico. Cuando domina el proceso la transferencia externa de materia, los valores de energía de activación son muy bajos, de una pocas kcal/mol.

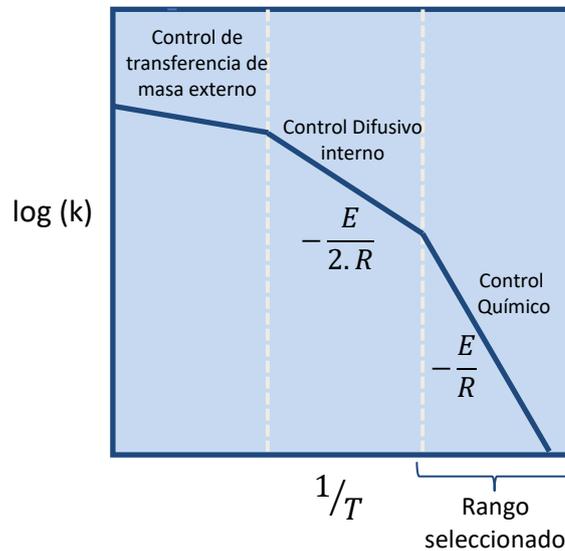


Figura 7.12: Log de la constante cinética de velocidad de reacción vs $1/T$

BIBLIOGRAFÍA

1. Farina I., Ferretti O. Barreto G.; "Introducción al Diseño de los Reactores Químicos", Eudeba, Buenos Aires, 1986.
2. Castro, A.; de Miguel, S.; Garetto, T.; Sad, M.; "Reactores Químicos: Curso Introductorio". Ediciones UNL, Santa Fe, Argentina, 2020.
3. Smith, J. M.; "Ingeniería de la Cinética Química". McGraw-Hill, Inc., México, 1991.
4. Aris R.; "Análisis de Reactores", Editorial Alhambra, Madrid, 1973.
5. Missen, R.W.; Mims, Ch.A.; Saville, B.A.; "Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics". John Wiley & Sons, Inc., Estados Unidos, 1999.
6. Fogler H.S.; "Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas". 3º Ed. Pearson Educación, 2001.
7. Anderson, Robert B.; "Kinetics of Catalytic Reactions". Elsevier, Inc.; Experimental Methods in Catalytic Research, Physical Chemistry: A Series of Monographs, (1-43). Academic Press, Inc., 1968.
8. Levenspiel O.; "El Omnilibro de los Reactores Químicos", 1º Re-impresión, Reverté S.A., 2002.
9. Gonzo, E.E.; "Conceptos básicos sobre los fenómenos de transporte y transformación en catálisis heterogénea". EUNSa, Salta, Argentina, 2011.

CINÉTICA ^{de} los PROCESOS QUÍMICOS | Notas de Cátedra

Estas notas se inician con el abordaje del tema equilibrio químico. La importancia del tema en la asignatura reside en tomar al equilibrio químico como referencia cuando se analiza la velocidad de progreso de las reacciones químicas hacia este estado.

Continúa con el tratamiento de la cinética de las reacciones químicas elementales y complejas, éstas últimas en sistemas homogéneos y heterogéneos, para culminar con el estudio de sistemas de reacciones.

Se realiza a continuación un planteo general de los sistemas de flujo con reacción química para proseguir en con el tratamiento de casos específicos tales como los sistemas conformados por un sólido catalítico y un fluido, valiéndonos del modelo del símil homogéneo del sólido poroso para su resolución y sistemas constituidos por un sólido no catalítico y un fluido, para los cuales se estudian diversos modelos, prestando especial atención al modelo del frente móvil. Son también objeto de estudio los sistemas compuestos por dos fluidos, tales como un gas y un líquido, o bien, dos líquidos inmiscibles, para cuyo estudio se cuenta con el modelo de la película.

Los modelos mencionados permiten la interpretación de los fenómenos que ocurren y facilitan la resolución de las ecuaciones de balance. Es posible además analizar el efecto de los fenómenos de transporte sobre la velocidad de la reacción química, con miras al posterior diseño de los equipos donde ocurren estas reacciones.

Para finalizar se realiza una introducción al diseño de reactores químicos ideales, planteando las ecuaciones de balance de materia de reactores de tipo tanque agitado continuo, discontinuo y reactores tubulares de flujo pistón y se describen los reactores empleados a escala laboratorio para realizar la determinación de cinéticas, en ausencia de limitaciones de transporte

