

INGENIERIA DE LA REACCION QUIMICA

FUNDAMENTOS Y TIPOS DE REACTORES

Las reacciones químicas a nivel industrial (procesos unitarios) son las operaciones que tienen por objeto redistribuir los átomos de las especies reactivas para formar los productos de la reacción.

Las transformaciones químicas clásicas incluyen todas las que involucran interacciones entre moléculas, aunque pueden extenderse a las provocadas por los catalizadores enzimáticos (bioquímicas), interacciones entre radiación y moléculas (fotoquímicas), y transferencias entre conductores electrónicos e iónicos (electroquímicas). Pueden distinguirse también los sistemas homogéneos y los heterogéneos (tales como los catalíticos, reacciones fluido-sólido y fluido-fluido).

Las reacciones químicas son por lo general las etapas más significativas de los procesos, y las que deciden su viabilidad económica; la conjugación de los factores puramente económicos y los aspectos químicos y físicos del problema constituye la parte de la ingeniería más genuina del ingeniero químico, denominada *diseño de reactores químicos*.

Así, la "Ingeniería de la Reacción Química" es la disciplina que, por si sola, hace que la *Ingeniería Química* tenga una entidad propia dentro de la *Ingeniería*; el estudio de la "operación unitaria química" tiene una importancia central en el curriculum del ingeniero químico pues constituye el corazón de todos los sistemas de proceso (no olvidemos que siempre estará presente en cualquier proceso químico -junto con las correspondientes etapas físicas que en su caso la acompañen- y que aunque el reactor sea un ítem menor en los costes de capital, su operación determina frecuente y decisivamente la carga, tamaño y configuración de los equipos y operaciones asociadas de preparación, acondicionamiento y separación).

La Ingeniería de la Reacción Química es una disciplina valiosa para la optimización, sobre todo en combinación con los procesos de alta tecnología, aunque no necesariamente con los productos de alto valor añadido; la razón puede ser simple: en producir estos últimos, el cuello de botella está en la ciencia, los escalamientos son pequeños y la eficiencia no es crítica debido a los altos márgenes de beneficio. Aunque esta situación puede cambiar con la competitividad o ampliación de las producciones actuales, lo que es claro es que la ingeniería de la reacción química es una disciplina conectada especialmente con los procesos industriales más básicos. Otras tendencias son su orientación hacia los procesos y su ligazón más fuerte con la química y dinámica de fluidos, la producción flexible, reacción y separación combinadas, sistemas expertos, etc. Junto a los principios básicos, solo es posible enseñar normalmente algunos desarrollos bien elegidos y valiosos; aunque desde un punto de vista en que la ingeniería de la reacción química es una disciplina madura, más importante que un desarrollo mayor de los principios, resulta su aplicación a las nuevas tecnologías.

El texto incluye una introducción a los reactores químicos (conceptos fundamentales y cinética química aplicada), y cuatro grandes temas que tratan del análisis de sus diferentes tipos y operaciones (reactores ideales, régimen no estacionario, reacciones múltiples, flujo no ideal y sistemas heterogéneos). Se suponen los conocimientos de cinética química básica, dedicados a la teoría y al cálculo cuantitativo de la reactividad química, esencial para el diseño, control y optimización de los reactores industriales.

La Operación Unitaria Química

La "Ingeniería de las reacciones químicas" se ocupa del diseño y operación de los aparatos donde se llevan a cabo las transformaciones químicas a escala industrial: reactores químicos; puede decirse que es la disciplina que cuantifica la influencia de los fenómenos de transporte y la cinética, para relacionar el funcionamiento de los reactores con las condiciones y variables de entrada:

$$\text{Funcionamiento del reactor} = f(\text{entrada, cinética, contacto})$$

Para este cometido se requieren la química, termodinámica y cinética, mecánica de fluidos y fenómenos de transporte, física, bioquímica, etc. El rendimiento, selectividad o producción pueden considerarse medidas del funcionamiento, mientras que la alimentación y condiciones operativas constituyen las variables de entrada. La mecánica de fluidos simples o multifásicos determina el contacto, mientras la descripción cinética relaciona la velocidad de reacción con las variables intensivas como concentraciones, temperatura, presión, actividad del catalizador, etc. Entonces, la ingeniería de las reacciones químicas es la metodología para sistemas químicos reactivos, donde es preciso escalar y operar industrialmente las causas-efectos observadas en los laboratorios, que permite tratar de un modo unificado cualquier problema de reacción independientemente de su naturaleza química o industria específica.

Todo esto implica, en un sentido amplio, la selección de la forma y tamaño de los reactores, su modo de operación, materiales constructivos, accesorios y técnicas de control, con vistas a optimizar el funcionamiento desde los puntos de vista de la economía, el medio ambiente y la seguridad, dentro de un proceso químico-industrial.

El diseño del reactor químico adecuado incluye la elección de tres variables básicas: el *tipo de reactor*, su *tamaño* y las *condiciones de funcionamiento*; los datos precisos para tal elección son fundamentalmente dos: la *escala de la operación*, y la *termodinámica y cinética de la reacción química* :

- Termodinámica: la fuerza impulsora de las reacciones es la diferencia de entalpías libres entre los estados inicial y final, cuyo valor nos indica si la reacción es posible ($\Delta G_r < 0$) y la extensión en que se produce ($\Delta G_r = -RT \cdot \ln K$).
- Aspectos cinéticos: la reactividad depende de la diferencia de entalpías libres entre los estados inicial y activado (barrera de energía, $\Delta G_r^\ddagger = -RT \cdot \ln k$), e indica la velocidad con que el sistema avanza hacia el equilibrio.

En primer lugar, pueden considerarse los cambios de composición y efectos térmicos (determinados por la estequiometría y termodinámica), y a continuación el aspecto cinético, cuya característica distintiva es la interacción entre la velocidad de la reacción química, la transferencia de materia, la transmisión de calor y el flujo de fluidos, que tienen lugar en muchas ocasiones simultáneamente.

En el estudio de las transformaciones químicas industriales debe considerarse tanto el desarrollo de modelos cinéticos a partir de los fenómenos de transporte (que permitan expresar la velocidad en función de las variables del sistema), como los modelos de reactores (por integración de los balances de materia, energía y momento, teniendo en cuenta los tipos de flujo y fases presentes).

Aunque el empleo de computadoras, métodos numéricos y programación es de gran utilidad para enfrentar los principios básicos de la ingeniería de las reacciones químicas con los problemas prácticos reales, no deben olvidarse los riesgos de una excesiva sofisticación matemática que pierda el contacto con la realidad (e.g. modelos muy complejos, asumiendo un conocimiento preciso de la cinética, algo que rara vez sucede en la práctica industrial); debe buscarse un compromiso entre el nivel óptimo de ciencia e ingeniería y las prácticas demasiado simplistas, donde el escalamiento se basa muchas veces en la semejanza de velocidades espaciales y los márgenes de seguridad.

Tipos de reactores químicos

Los reactores químicos se clasifican típicamente según la dinámica del flujo, geometría, fases presentes y el régimen térmico. De acuerdo con el primer criterio los sistemas pueden ser *discontinuos* o *continuos*, según que el proceso se realice por cargas o con flujo ininterrumpido de alimentación y descarga (también existen reactores semicontinuos); atendiendo al segundo criterio los reactores se dividen en dos grandes tipos:

- **Tanques agitados:** recipientes en general cilíndricos, empleados para operaciones discontinuas (batch) o continuas (CSTR) con mezcla.
- **Reactores tubulares:** normalmente cilindros alargados de gran longitud relativa a su diámetro, empleados en operaciones continuas (TFR).

Las funciones de un reactor para que en su seno se lleven a cabo las reacciones químicas de un modo apropiado pueden resumirse en tres:

- 1) Proporcionar el tiempo de contacto necesario entre los reactivos, y catalizadores en su caso: el tiempo que permanece un elemento reaccionante en el reactor se denomina *tiempo de residencia*, parámetro que está determinado por la fluidodinámica del sistema, y por la posibilidad de mezcla o difusión; su conocimiento es determinante en el tamaño del reactor para una producción y conversión dadas, así como para prever diferencias en los productos obtenidos a causa de las distribuciones en los tiempos de residencia.

Los **reactores ideales** son aquellos en que el tiempo de residencia es igual para todos los elementos (lo cual solo es rigurosamente cierto para reactores discontinuos).

En los **reactores reales** existe una dispersión de tiempos de permanencia; este fenómeno ocurre en todos los sistemas continuos (tubulares y tanques agitados), aunque pueden hacerse aproximaciones teóricas considerándolos ideales (reactores de flujo de pistón, y de mezcla completa); sin embargo, excepto en los primeros, siempre existen tiempos de residencia diferentes del fluido a lo largo de los caminos de flujo en el reactor, aunque en los últimos con una distribución estadística perfectamente determinada).

- 2) Facilitar la mezcla de las fases presentes en la reacción: la mezcla puede producirse de modo natural, provocada por la propia fluidodinámica del reactor como ocurre en las reacciones gaseosas, o bien se produce de forma forzada, con ayuda de agitación o mezcladores estáticos como ocurre normalmente en sistemas condensados.

Los **reactores homogéneos** son aquellos donde los reactivos, inertes y/o catalizadores se hallan en la misma fase (líquido en reactores tipo tanque o fluido en los tubulares).

Los **reactores heterogéneos** involucran dos o más fases reactivas (gas-sólido, líquido-gas, sólido-líquido o líquido-líquido), de contacto en torres o reactores agitados. Los reactivos o catalizadores sólidos se disponen en forma de *lechos fijos* (reposición discontinua), o *lechos móviles* y *fluidizados* (con posible transporte neumático y regeneración), a través de los cuales se mueve la fase fluyente; también se emplean tanques de suspensión de lodos (agitados), emulsiones líquidas y borboteo de gases.

- 3) Suministrar o eliminar calor al sistema: la termodinámica nos proporciona la información necesaria respecto a la energía absorbida o desprendida durante la reacción, magnitud que debe conocerse para efectuar el diseño adecuado; en su caso, debe hacerse uso de los conocimientos sobre transmisión de calor, para el diseño de los dispositivos de calefacción o refrigeración.

Los **reactores isotérmicos** son aquellos donde la operación transcurre a temperatura constante, mientras que en los **adiabáticos** lo que se restringe es todo intercambio de calor; cuando no existe ninguna de ambas restricciones se habla en general de **reactores no isotérmicos**, y en particular se llaman **programados** cuando se controla el intercambio térmico para producir una pauta definida de temperaturas.

Tamaño, disposición y condiciones de operación

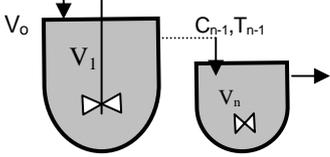
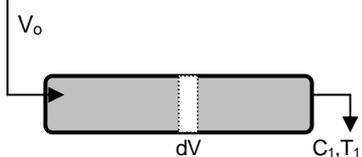
El dimensionamiento de los reactores depende del flujo de producción deseado y el tiempo de residencia necesario para alcanzar la conversión en el mismo; la variable de diseño normalmente utilizada es el tiempo espacial (cociente entre volumen de reactor y flujo volumétrico de alimentación), que coincide con el tiempo medio de residencia cuando la densidad de la mezcla permanece constante.

La disposición puede ser de reactor único o sistemas múltiples de reactores en serie (cascada) o en paralelo (batería).

$$\tau = V/V_o \quad (\tau \approx t_m) \qquad \tau = \sum V_i/V_o \quad (\text{serie}) \qquad V/V_o = V_i/V_{oi} \quad (\text{paralelo})$$

Las condiciones operativas del reactor incluyen variables de composición (reactivos, disolventes, catalizadores, aditivos, inertes), el régimen de temperatura y la presión (reactores no isobáricos, pérdidas de carga, gases no ideales), la dispersión o agitación (tipo de mezcla, potencia disipada, fricción), así como otros aspectos de diseño como el bombeo, intercambio de calor, venteo, seguridad, etc.

A continuación se resumen algunas características generales de los reactores discontinuos y de los dos tipos básicos de reactores continuos:

| CARACTERÍSTICAS DE LOS REACTORES QUÍMICOS | | |
|--|--|---|
| Reactores discontinuos | Reactores continuos | |
|  <p>reactor "batch"</p> |  <p>cascada de tanques agitados</p> |  <p>reactor "tubular"</p> |
| <p>Sistemas cerrados (con acumulación)</p> <p>Tanques generalmente con agitación [composición: f(t)] isotérmicos y a volumen constante</p> <p>Estado final [equilibrio≠f(t)]: máxima conversión (G_{min} compatible con la termodinámica)</p> | <p>Sistemas abiertos:</p> <p>Reactores tipo tanque agitado: composición: f(n)</p> <p>Reactores tubulares (ideales): composición: f(x)</p> <p>-con diferencias de velocidad o temperatura radiales: f(x,y,z)</p> <p>-en régimen transitorio (alimentación o intercamb. calor): f(t)</p> <p>Estado final [estacionario≠f(t)]: máxima conversión (G_{min} compatible con termodinámica y el estado de flujo)</p> | |
| <p>Producciones limitadas (< 2 kt/año) o aplicaciones de laboratorio (obtención de datos cinéticos)</p> <p>Versátiles, bajo costo, pequeños, instrumental externo escaso, procesos en primera etapa de desarrollo</p> | <p>Grandes producciones, mucho más específicos, mayor costo de capital (RT>RCTA), Automatización de funcionamiento y control: mejor rendimiento, constancia del proceso, calidad del producto, costes operativos y mano de obra (>10 kt/año)</p> | |
| <p>Dentro de los reactores semicontinuos se incluyen los tipos de flujo no estacionario donde el volumen o la composición varían (operaciones continuas de tanques no estacionarios)</p> | | |

Reactores continuos tipo tanque agitado.-

Son sistemas en una o más etapas que se alimentan desde el primer tanque de forma que el tiempo de mezcla uniforme sea muy inferior al tiempo medio de residencia. La conversión en cada etapa depende del volumen de los tanques, de la concentración y de los ordenes y constantes cinéticas.

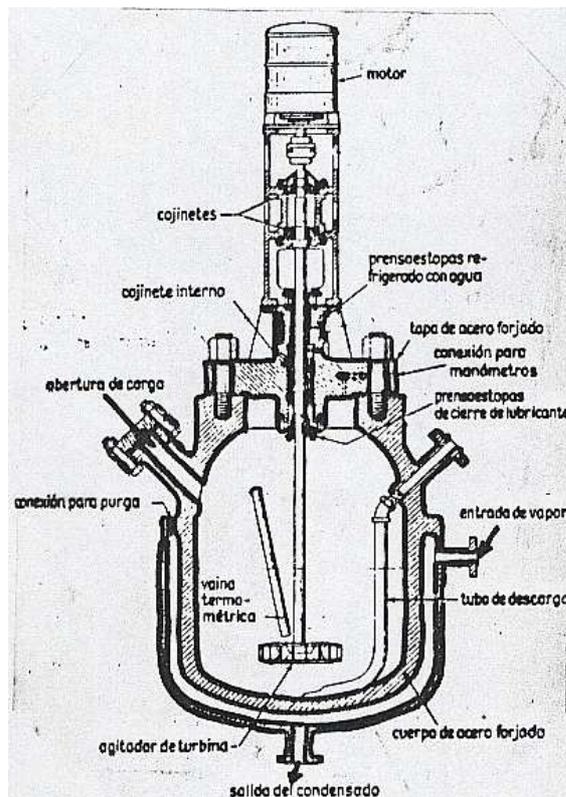
Se emplean fundamentalmente para reacciones en fase líquida, procesos con borboteo de gas, o reactores de fase sólida dispersa (catalizadores en suspensión, y producción de sólidos). En alguna ocasión puede emplearse para reacciones gaseosas, donde la agitación se logra por la forma del recipiente o la disposición tangencial de las toberas.

Ventajas.- Son más baratos (trabajan a presión atmosférica); facilidad de apertura y limpieza; es más fácil regular la temperatura (mayor área externa o interna de refrigeración); proporcionan agitación donde es conveniente, y evitan la formación de puntos calientes (debido a la agitación).

Por su facilidad de limpieza, se emplean en industrias orgánicas donde hay deposiciones sólidas o resinosas: sulfonaciones, nitraciones, polimerizaciones, etc (para explosivos, plásticos, cauchos sintéticos,...).

Por la posibilidad de agitación, se emplean en reacciones con partículas sólidas suspendidas o con líquidos inmiscibles (ej. nitración del benceno o tolueno); también permiten mantener burbujas de gas en fase líquida.

Inconvenientes.- La composición varía de un tanque a otro de modo discontinuo, de tal forma que el descenso de concentración de los reactivos hace que, a igual composición inicial del alimento, la velocidad media de reacción sea inferior a la del reactor tubular (por ello para igual producción su volumen será mayor). Por otra parte, existe la probabilidad finita de que parte del reactivo no se transforme por encontrar la salida antes de reaccionar (pérdida por recirculación); para minimizar este efecto se disponen tanques en serie, y se hace uso de la agitación continua con objeto de evitar una canalización casi directa entre la entrada y salida.



Reactor tipo tanque agitado

Reactores tubulares.-

Son sistemas continuos donde existe movimiento estacionario de alguno o todos los reactivos, en una dirección espacial, sin mezcla inducida de los elementos del fluido; el modo de flujo hace que, a diferencia de los tanques agitados, la composición varíe de forma continua en dicha dirección.

Se emplean fundamentalmente para reacciones en fase gas, aunque también con fluidos y sólidos. Los diseños concretos presentan múltiples variantes, función principalmente de las necesidades de catálisis o los requerimientos de intercambio térmico.

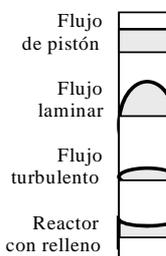
Tubos vacíos.- Utilizados para procesos homogéneos, donde el reactor está vacío, a excepción del fluido reaccionante (ej. oxidación de monóxido a NO₂, cloraciones como la del etileno a DCE, sulfonación de olefinas con tubos simples de más de 1 km, etc). El intercambio de calor se realiza mediante tubos sencillos encamisados, o reactores de carcasa y tubos).

Tubos rellenos.- Utilizados en procesos heterogéneos, donde el reactor está lleno de catalizador u otros sólidos en forma de lechos fijos (circulación de fluido a través de partículas sólidas), móviles (donde el sólido puede recircularse continuamente por un recipiente anexo), o fluidizados (con transporte neumático por gas o líquido). Ejemplos de estos reactores se dan en los altos hornos (lecho sólido de mineral), la síntesis de amoniaco y metanol (clásicos multitubulares), oxidación del dióxido de azufre (lechos múltiples de bandejas superpuestas en la línea de flujo), platformado (cilindros concéntricos perforados entre los que se ubica el catalizador, con corriente de gas transversal), hidrogenación del benceno (catalizador con goteo líquido frente a una corriente de gas hidrógeno ascendente), gasificación del carbón y calcinaciones (lechos móviles, o rotatorios), craqueo catalítico (en lecho fluido), etc.

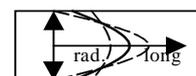
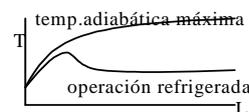
Otro tipo de diseño que satisface la definición general del reactor tubular, aunque la composición no varíe en la dirección del flujo y no emplee tubos, son las cintas transportadoras donde un lecho móvil de sólido reacciona con una corriente de gas que lo atraviesa (es en esencia un reactor tubular en la dirección del flujo del gas, perpendicular al movimiento del sólido); se emplean para procesos como la preparación de la carga del alto horno, sinterización del óxido de zinc, etc.

La aproximación para estimar el comportamiento del reactor tubular es la hipótesis de **flujo de pistón** (en cualquier sección transversal la velocidad y propiedades del fluido –composición, presión y temperatura- son uniformes). En el caso ideal cada elemento de fluido posee igual tiempo de residencia, y como la composición varía de forma gradual, el reactor en cierto modo equivale a uno discontinuo (microreactores en movimiento). El modelo se cumple bien para gases, pero existen diversos factores que provocan desviaciones y alteran las propiedades del efluente.

Gradientes de velocidad.- Son consecuencia de la viscosidad, que hace que la velocidad del fluido sea menor cerca de las paredes que en el centro del reactor, produciendo cambios del tiempo de residencia en los elementos radiales del fluido. Este efecto tiene una importancia menor que los otros, y en todo caso es más significativo en tubos vacíos y régimen laminar; en los reactores rellenos el perfil en una sección recta tiende al de pistón, debido a las superficies sólidas donde la velocidad se anula (cerca de la pared el relleno es menos compacto y aparecen las formas típicas de la figura).



Gradientes térmicos.- Se deben al calor de reacción o al intercambio calorífico del reactor. Los debidos al avance del proceso (longitudinales), no afectan al flujo de pistón (en los sistemas refrigerados suele producirse un sobrecalentamiento inicial a causa de la elevada velocidad de reacción). Los gradientes radiales se originan como consecuencia de la resistencia térmica del fluido y dan origen a puntos calientes en el centro del reactor, que suelen tener efectos nocivos (por ejemplo subproductos). De ser significativos, son la causa principal de desviación del flujo de pistón, por la sensibilidad de la velocidad de reacción con la temperatura; pueden limitarse reduciendo el diámetro del tubo, provocando la mezcla del fluido, o con serpentines internos.



Efectos de la difusión radial y longitudinal sobre un gradiente de concentración

Difusión.- La difusión entre elementos del fluido tiene como orígenes los gradientes de concentración (difusión molecular), el desplazamiento al azar del fluido (turbulenta) y los gradientes de temperatura (convectiva). Puede ser longitudinal o radial, siendo esta más importante y muy relacionada con los gradientes térmicos, aunque su efecto es disminuir la diferencia de tiempos de residencia. La primera reduce el tiempo medio y aumenta su intervalo, por tanto aleja al sistema de la idealidad (la dirección del gradiente longitudinal de concentraciones es tal que la difusión tiende a transportar los reactivos hacia la salida más rápidamente que lo que corresponde a su velocidad de paso).

Como resumen, en un reactor tubular existen gradientes de concentración, temperatura y tiempos de residencia; pero siempre que sea posible considerar que la temperatura es constante en la sección recta, la difusión y la elongación del perfil de velocidades son poco significativos para afectar la validez de la hipótesis de flujo de pistón, salvo que el reactor sea muy corto en relación a su diámetro. El error debido al gradiente térmico es particularmente significativo en reactores de lecho fijo donde la refrigeración deba realizarse a través de las paredes; por ello requieren a menudo métodos empíricos.

Lechos fluidizados.-

Son reactores continuos fluido-sólido donde un lecho de partículas encerradas en un cilindro vertical es fluidizado por una corriente líquida o gaseosa ascendente, con una velocidad suficiente (superior a la de sedimentación) para mantenerlas suspendidas y en movimiento, sin llegar su arrastre neumático fuera de la zona de fluidización. La fase sólida (reactivo o catalizador) puede fluir y extraerse continuamente a través de un rebozadero para su recirculación y/o regeneración.

Se usan principalmente en reacciones catalizadas por sólidos (ej. craqueo de hidrocarburos, FCC), o reacciones sólido-gas (tostación de sulfuros, etc).

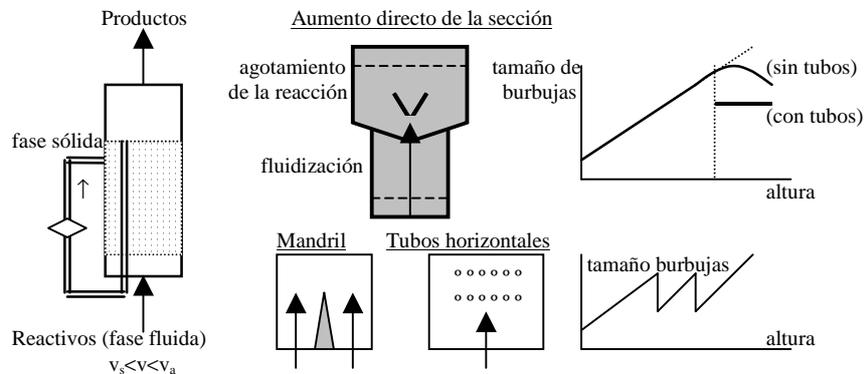
Sus principales ventajas derivan del movimiento rápido y desordenado de la mezcla, que logran una uniformidad de la temperatura, evitando aparición de las zonas calientes como suele ocurrir en los lechos fijos. Por otro lado, facilitan la regeneración continua de los catalizadores, cuando pierden su eficacia o sufren deposiciones (ej. carbonosas del craqueo), mientras que en reactores de lecho fijo son necesarios tanques de reserva para su renovación periódica.

Como inconvenientes, la dificultad de eliminar calor sin interferir en la fluidización (una posible solución es introducir un fluido diluyente con la alimentación, aunque esto disminuye la velocidad de reacción). A veces se produce una pulverización progresiva de la fase sólida, con pérdida de lecho por arrastre de polvo. El cambio de escala presenta dificultades, por lo que suelen utilizarse a pequeñas escalas.

El diseño no tiene en general un modelo teórico de cálculo válido como los dos anteriores, por lo que deben basarse de forma realista en experimentos. Ninguno de los dos modelos ideales es aplicable rigurosamente, ya que presenta un comportamiento intermedio entre ambos:

- no es un modelo de flujo de pistón, pues existe un cierto grado de retromezcla debido a la agitación del sólido suspendido.
- tampoco es de mezcla perfecta, pues esta no llega a producirse en toda su extensión.

Otras complicaciones derivan de la *formación de burbujas en lechos fluidizados*, aunque existen diseños para evitar las zonas muertas: aumentos directos de la sección o mandriles (para disminuir la velocidad del gas, con aumento de la conversión hasta un 10%), tubos horizontales u otros obstáculos (rompedores de burbujas), etc.



Métodos rápidos aproximados de diseño

Se diseñan según las fases presentes, tiempos de residencia, temperatura, presión, agitación, resistencia a la corrosión, etc, empleando cuatro tipos básicos: tanques agitados, tubos largos vacíos, columnas cortas rellenas y lechos fluidizados, para compaginar las necesidades de la reacción con los reactores adecuados (tipo de flujo, volumen, relación de aspecto y número de tubos, superficie de transmisión y materiales).

- Para un diseño preliminar no es necesaria la cinética o mecanismo de la reacción, pero debe determinarse con un experimento las condiciones de reacción, geometría del reactor, conversión y rendimiento.
- Debe calcularse el calor de reacción por unidad de tiempo o volumen del reactor para estimar la capacidad necesaria de intercambio de calor.
- Según la reacción y la transferencia de masa o calor, la mezcla deseada puede ser intensa o nula, en cuyo caso se requieren dispositivos mecánicos y materiales más o menos complejos.
- Los materiales constructivos pueden ser convencionales (acero), salvo si existen problemas de corrosión importantes (cerámicos, con mayores limitaciones de forma, tamaño y transmisión de calor).

Reacciones homogéneas

Fase gaseosa.- El reactor consiste normalmente en múltiples tubos vacíos que operan en continuo, con reacciones rápidas (<1s), velocidades de flujo altas y efectos caloríficos elevados (generalmente endotérmicos); la transmisión de calor es mala, la temperatura bastante alta y el flujo turbulento (en pistón).

Tubos de acero inoxidable de diámetro 2 pulgadas y longitud 20 pies, densidad de flujo másico de gas 3000 lb/pie²h, caída de presión 0,2 lb/in²pie. Calentamiento por radiación (18000 Btu/pie²h) o por convección con gases calientes (4000 Btu/pie²h), coeficiente global de intercambio de calor o refrigeración 5 Btu/pie²h°F, temperatura de seguridad por rotura de los tubos para el acero 1200°F (depende de la presión interna) e.g. pirólisis de hidrocarburos

Fase líquida.- Recipientes por cargas o reactores continuos únicos y en series de 2 a 4 unidades.

Recipientes bien agitados: turbina y cortacorrientes, potencia 2 hp/1000 gal, coef. de transmisión de calor al encamisado o serpentín 150 Btu/pie²h°F, o cambiador externo si necesidad excesiva
 Reactores tubulares: para reacciones lentas y poco calor de reacción, con flujo laminar, tubo largo y fácil control de la presión y temperatura; con reacciones más rápidas o exotérmicas es necesario el flujo turbulento con una velocidad 5 pies/s, coef. 25 Btu/pie²h°F y pérdida 0,7/D(in) lb/in²pie (a veces se conecta en serie con un tanque agitado, con mejor transmisión de calor, para las primeras y rápidas fases de la reacción (e.g. polimerización en continuo del estireno)

Reacciones heterogéneas

Líquido-líquido.- Se necesita una buena dispersión y transmisión de calor, por lo que se usan recipientes con turbina y cortacorrientes, por cargas o continuos.

Consumo 5 hp/1000 gal, U=150 Btu/pie²h°F, prever una cámara exterior de separación de fases o una centrífuga para una rápida separación (e.g. nitración de tolueno)

Líquido-gas.- Tanques agitados con turbina y cortacorrientes, o bien torres de absorción en modo continuo.

10 hp/1000 gal para líquidos no gasificados y una velocidad de 0,2 pies/s (gases solubles), 0,1 si se absorben un 50% y 0,05 para los poco absorbibles, U=100 Btu/pie²h°F, suponer que la fracción del volumen reaccionante que es gas es 0,20 (e.g. oxidación de p-xileno a ácido tereftálico)

Sólido-líquido.- Agitado discontinuo o continuo (turbina, rompecorrientes), o columna de relleno continua.

10 hp/1000 gal, relación longitud/diámetro: 2, U=100 Btu/pie²h°F, coeficiente de transferencia de la masa líquida k_L=3,5 pie/h; con catalizador fino 5 lb_{sólido}/pie³ suspensión (e.g. arenas con ácidos)

Sólido-gas.-

Tubos pequeños rellenos y gas circulante: diámetro 1,5 in, partículas 0,2 in, pérdida de carga <15% G=1000 lb/pie²h a p.atm, Δp/l=15 in_{H₂O}/pie_{l,relleno}, n^otubos=0,1·F (lb/h), U=15 Btu/pie²h°F (e.g VC)
 Lecho grande adiabático: calor sensible del gas y diluyentes, distribución del gas / Lechos móviles
 Lechos fluidizados: velocidad del gas 0,5 pie/s, mezcla perfecta, U=50 Btu/pie²h°F, Δp/pie_{lecho}=0,3 lb/in² (puede requerirse gran cantidad de gas, dimensionado de soplantes), longitud supletoria para expansión y receptáculo de sólidos: 100%, elutriación: 0,01 lb/pie²s (prever ciclones y filtros)

Sólido-líquido-gas.-

Reactor agitado: 10 hp/1000 gal, cortacorrientes al máximo, U=100 Btu/pie²h°F, L/D=2, velocidad del vapor 0,05-0,2 pie/s, sólidos 5 lb/pie³, fracción de gas en la suspensión 0,2 (hcs con CO/H₂)
 Lecho de goteo: diseño análogo a torres de absorción G=1000 lb/pie²h (3 pie/s), L=1500 lb/pie²h el calor de reacción debe ser pequeño (e.g. hidrodesulfuración)

Estequimetría de las reacciones químicas.-

Las ecuaciones estequiométricas de cualquiera de las reacciones químicas (k) que puedan tener lugar en una mezcla homogénea de sustancias (A_i), puede representarse en forma de ecuaciones lineales (con coeficientes negativos para los reactivos, positivos para productos, y nulos para inertes): $\sum v_{ki} \cdot A_i = 0$

El tratamiento matricial de estas ecuaciones permite determinar el conjunto máximo de reacciones representativas, y sus combinaciones lineales. El nº de reacciones independientes de un conjunto considerado viene dada por el rango o característica de la matriz (orden del mayor determinante no nulo), y puede obtenerse por reducción de Gauss-Jordan.

Si en un sistema cerrado se produce una sola reacción química, basta una variable independiente para representar las transformaciones producidas, normalmente la conversión referida al reactivo limitante inicial (que es usualmente el de mayor valor, aumentando su aprovechamiento con exceso de los otros reactivos): $x_i = (n_{i0} - n_i)/n_{i0}$ $n_j = n_{j0} - (v_j/v_i) \cdot n_{i0} \cdot x_i$

Para sistemas con cambio de volumen de la mezcla reaccionante, las expresiones de concentración deben tener en cuenta los coeficientes de expansión. En algunos casos puede admitirse una relación lineal con la conversión, como ocurre con las reacciones gaseosas ideales a presión y temperatura constantes: $V = V_0 (1 + \epsilon \cdot x_i)$ $\epsilon = (n_{\Sigma=1} - n_0)/n_0$

La relación entre concentración y conversión de reactivo limitante, para el caso más general con gases reales y densidad, temperatura y presión variables, resulta: $C_i/C_{i0} = (T_0/T)(P/P_0)(Z_0/Z) \cdot (1-x_i)/(1+\epsilon \cdot x_i)$

Con reacciones múltiples se emplea la extensión de la reacción [$\epsilon = (n_i - n_{i0})/v_i$] por la dificultad de establecer un reactivo limitante para cada una, cuando los hay comunes: $n_i = n_{i0} + \sum v_{ki} \epsilon_k$ $V = V_0 [1 + \sum_k (\epsilon_k/n_0 \cdot \sum_i v_{ki})]$

Para un tratamiento general de la estequiometría química puede emplearse el algoritmo de Smith y Missen¹, que considera sistemas cerrados con especies químicas A_i (en diferentes estados), formadas por sus elementos constituyentes (E_g) en proporciones atómicas α_{gi} ; siendo N y B los vectores de número de moles de las especies y los elementos, se cumplen las ecuaciones matriciales: $\alpha \cdot N = B$ y $\alpha \cdot v^T = 0$, siendo v^T la transpuesta de coeficientes de uno de los posibles conjuntos de reacciones independientes representativas de las transformaciones, que puede determinarse con la última ecuación, a partir de la matriz de fórmulas del sistema α , aplicando el método de Gauss-Jordan:

$$\alpha = \begin{matrix} & I_p & Z \\ \begin{matrix} 0 \\ a \end{matrix} & & \begin{matrix} 0 \\ b \end{matrix} \end{matrix}$$

Ejemplo.- Oxidación del amoníaco con aire :

Para la reducción se dividen todos los elementos de la primera fila por el primero (de modo que aparezca un 1), salvo que sea 0 (en cuyo caso se intercambia esta fila o columna por otra). A continuación se resta la primera fila a las otras, multiplicada previamente por el primer elemento de cada una (de forma que toda la columna salvo el primer elemento sea 0).

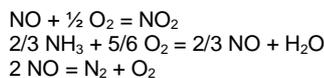
Se repite el procedimiento con el 2º elemento de la 2ª fila, y sucesivos, hasta que las filas restantes sean ceros, con lo que se obtiene el rango de la matriz (p).

En este caso p=3 (matriz de fórmulas), y k=i-p=3 (nº máx. de reacciones). Una matriz estequiométrica completa puede construirse con:

$$v^T = \begin{matrix} - & Z \\ & I_k \end{matrix}$$

siendo I_k una submatriz identidad (k*k), y Z otra de orden p*(i-p).

Las tres ecuaciones químicas independientes son:



| α | NH ₃ | O ₂ | NO | NO ₂ | H ₂ O | N ₂ |
|----------|-----------------|----------------|----|-----------------|------------------|----------------|
| N | 1 | 0 | 1 | 1 | 0 | 2 |
| H | 3 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 |
| O | 0 | 2 | 1 | 2 | 1 | 0 |

| α | NH ₃ | O ₂ | NO | NO ₂ | H ₂ O | N ₂ |
|----------|-----------------|----------------|----|-----------------|------------------|----------------|
| N | 1 | 0 | 1 | 1 | 0 | 2 |
| H | 0 | 0 | -3 | -3 | 2 | -6 |
| O | 0 | 2 | 1 | 2 | 1 | 0 |

| α | NH ₃ | NO | O ₂ | NO ₂ | H ₂ O | N ₂ |
|----------|-----------------|----|----------------|-----------------|------------------|----------------|
| N | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 2 |
| H | 0 | 1 | 0 | 1 | -2/3 | 2 |
| O | 0 | 1 | 2 | 2 | 1 | 0 |

| α | NH ₃ | NO | O ₂ | NO ₂ | H ₂ O | N ₂ |
|----------|-----------------|----|----------------|-----------------|------------------|----------------|
| N | 1 | 0 | 0 | 0 | 2/3 | 0 |
| H | 0 | 1 | 0 | 1 | -2/3 | 2 |
| O | 0 | 0 | 1 | 1/2 | 5/6 | -1 |

$$\begin{matrix} \text{NH}_3, \\ \text{NO}, \\ \text{O}_2, \\ \text{NO}_2, \\ \text{H}_2\text{O}, \\ \text{N}_2 \end{matrix} \times \begin{matrix} 0 & -2/3 & 0 \\ -1 & 2/3 & -2 \\ -1/2 & -5/6 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} = 0$$

¹ Smith, W.R. y Missen, R.W.: Chemical Reaction Equilibrium Analysis, theory and algorithms, John Wiley (1982), Cap.2.

Termodinámica química.-

Dado que la gran mayoría de las reacciones químicas se llevan a cabo a presión constante, el calor puesto en juego coincide con la variación de entalpía de la reacción, que puede evaluarse con los calores normales de formación o combustión de las sustancias. El efecto de la temperatura puede calcularse con los calores específicos y latentes, mientras que la corrección debida a la presión es despreciable para sistemas condensados y gases ideales; para gases reales es preciso disponer de ecuaciones de estado (y de forma práctica con el principio de los estados correspondientes). Por último, quedaría por evaluar los efectos de mezcla, que en este caso son poco importantes para sistemas gaseosos, aunque puede no ocurrir lo mismo en fases condensadas (calores de mezcla o disolución), si bien se dispone de pocos datos de los mismos.

$$\Delta H_r = \sum v_i \hat{H}_i \quad (\hat{H}_i : \text{entalpía molar parcial en las condiciones de reacción})$$

$$\Delta H_r = \sum v_i [\Delta H_{f,i}^\circ + \int C_{p,i}^\circ dT + \lambda_i + (H-H^\circ)_i]$$

$$(\delta H/\delta p)_T = V - T \cdot (\delta V/\delta T)_p = - (R \cdot T^2/p) \cdot (\delta z/\delta T)_p \quad p \cdot V = z(p_r, T_r, z_c) \cdot R \cdot T$$

en función de las condiciones reducidas e integrando: $-1/T_c \cdot \int (\delta H/\delta p)_T \cdot dp = (H^\circ - H)/T_c = RT_r^2 \cdot \int (\delta z/\delta T_r)_{Pr} \cdot d(\ln Pr)$

La constante de equilibrio se deduce del criterio de variación nula de la energía libre en un sistema a presión y temperatura constante, junto con las expresiones del potencial químico y el cálculo de las energía libre standard (1 atm):

$$\Delta G_r = \sum v_i \cdot \mu_i = 0 \quad -\Delta G_r^\circ = \sum v_i (\mu_i - \mu_i^\circ) \quad [dG = V \cdot dp]_T \quad \mu_i - \mu_i^\circ = RT \cdot \ln(f_i/f_i^\circ)$$

$$\Delta G_r^\circ = RT \cdot \ln(\prod a_i^{v_i}) \quad K_a = e^{-\Delta G_r^\circ/RT} \quad \Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ$$

$$\Delta S_r^\circ = \sum v_i (S_{298,i}^\circ + \int [C_{p,i}^\circ/T] dT)$$

Como ejemplo, se aplicará a la reacción de síntesis del amoniaco $[1/2 N_2(g) + 3/2 H_2(g) = NH_3(g)]$ a 300°C y 600 atm, cuyo calor de reacción medido experimentalmente es de 14240 kcal/kmol. El cálculo con datos termoquímicos tabulados es: $\Delta H_r = \sum v_i [\Delta H_{f,i}^\circ + \int C_{p,i}^\circ dT + (H-H^\circ)_i] = -14188$ (ε<0,4%).

Para el equilibrio: $\Delta G_r^\circ = -9093 - 25,672 \cdot T + 7,735 \cdot T \cdot \ln T - 4,281 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,407 \cdot 10^{-6} T^3$, y $K_a(600K) = 0,0434$.

| i | v | ΔHf | C _p ^o kcal/kmol·K | T _c /K | P _c /at | Z _c | (H ^o -H)/T _c | S ^o _{298K} |
|------------------|------|--------|--|--|--------------------|----------------|------------------------------------|--------------------------------|
| NH ₃ | +1 | -11040 | 5,92+8,963·10 ⁻³ T-1,764·10 ⁻⁶ T ² | 405,5 | 111,3 | 0,243 | 4,7 | 46,01 |
| N ₂ | -1/2 | 0 | 6,46+1,389·10 ⁻³ T-0,069·10 ⁻⁶ T ² | 126,2 | 33,5 | 0,291 | -0,14 | 45,77 |
| H ₂ | -3/2 | 0 | 6,95-0,196·10 ⁻³ T+0,476·10 ⁻⁶ T ² | 33,3 | 12,8 | 0,304 | 0,00 | 31,21 |
| Σ v _i | | -11040 | -7,735+8,563·10 ⁻³ T-2,44·10 ⁻⁶ T ² | Σ v _i ·T _{c,i} ·[(H ^o -H)/T _{c,i}]: -1915 | | | | -23,69 |

Para determinar la composición en equilibrio deben relacionarse actividades y concentraciones. Para *sistemas gaseosos* (f_i = Y_i·φ_i·P): K_a = K_Y·K_φ·P^{Σv_i}; expresión que precisa el cálculo de coeficientes de fugacidad de sustancias puras, como las integrales de la ecuación de estado generalizada $[\ln \phi = \int (z-1) d \ln Pr]_T$ entre el estado ideal (P=0,φ=1) y el real, que se resumen en gráficas y tablas (P_r, T_r, z_c). Como K_φ depende de la presión, esta influye sobre el equilibrio aún en el caso que Σv_i=0.

Ej.- Síntesis a 600K y 500atm; por interpolación en tablas: φ_{NH3}=0,743; φ_{N2}=1,05; φ_{H2}≈1,0 (K_φ=0,707); K_Y=K_a/K_φP^{Σv_i}=30,7; resolviendo para mezcla inicial estequiométrica: x_e = 0,8436 (Y_{NH3}:0,730; Y_{N2}:0,067; Y_{H2}:0,203)

Para *sistemas líquidos*, la aproximación anterior puede servir con fin orientativo, pero no existen relaciones relativamente generales debido a las desviaciones de la idealidad de muchas mezclas líquidas (sobre todo los solutos no moleculares). En general, la actividad se relaciona con la molalidad (a_i=γ_i·m_i), y para electrolitos se utiliza su valor iónico medio (m_±): (m₊^{β₊}+m₋^{β₋})^{1/(β₊+β₋)}, pero no se dispone de suficientes datos sobre coeficientes de actividad, por lo que los cálculos suponiendo K_γ≈1 solo son aproximativos.

Para *sistemas heterogéneos*, como las reacciones en fase gaseosa en presencia de líquidos o sólidos puros, las actividades de estos componentes puede considerarse la unidad (el estado standard coincide prácticamente con la fase condensada); y lo mismo ocurre para reacciones en fase líquida en presencia de sólidos puros.

Ej.- CaCO₃(s)=CO₂(g)+CaO(s), K_a(T)=a_{CO2}·a_{CaO}/a_{CaCO3} ≈ Y_{CO2}·φ_{CO2}·P ≈ P_{CO2} (a pres. bajas y temp. altas, φ=1); así puede calcularse la temperatura de descomposición a 1 atm: 861°C.

En *sistemas con reacciones múltiples*, si la mezcla reaccionante puede considerarse ideal, el cálculo de ΔH_r y de K_Y para cada reacción es independiente de la simultaneidad de las otras reacciones, llegándose entonces a un conjunto de ecuaciones no lineales: (K_Y)_k = Π Y_i^{v_{ki}}, siendo las fracciones molares Y_i funciones de la composición inicial y de las conversiones de las reacciones químicas independientes que tienen lugar en el sistema.

Cinética química aplicada.-

Las reacciones químicas pueden estar afectadas tanto por la propia cinética intrínseca como por la transferencia de masa, de forma que el modelo de velocidad depende de las etapas determinantes en el mecanismo de los procesos: si el paso controlante es la reacción química (típico en sistemas homogéneos) la cinética viene dada por la *ley de acción de masas*; mientras que si la etapa lenta está relacionada con el transporte másico (lo que suele ocurrir en los procesos heterogéneos) el modelo estará determinado por la *velocidad de transferencia de materia*.

La **ley de acción de masas** representa la expresión de la velocidad de reacción como función de la composición y de la temperatura:

$$v_{(C,T)} = \pm \delta r_A / V \delta t = f\{k(T) \cdot \prod [C_i]^{v_i}\}$$

donde k(T) suele expresarse por la ecuación de Arrhenius, y f(C) en función de unos ordenes de reacción (v_i) y de la concentración de las especies (que puede relacionarse con la conversión del reactivo limitante).

Considerando la ecuación generalizada (bidireccional-reversible y presencia de inertes), con reactivo limitante A :

$$aA + bB = rR + sS \quad v = v_1 - v_2 = k_1 C_A^\alpha C_B^\beta - k_2 C_R^p C_S^q$$

$$k_i(T) = A_i \cdot e^{-E_i/RT} \quad C_i = n_i/V \quad n_i = n_0 (X_{i0} \pm v_i/V_A \cdot X_{A0} \cdot X) \quad V = nRT/p = V_0(1+\epsilon x)$$

$$\epsilon = (V_1 - V_0)/V_0 = (n_1/n_0)(T_1/T_0)(p_0/p_1) - 1$$

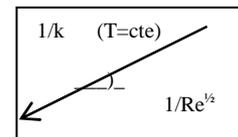
En función de todo lo anterior, los datos necesarios son la composición de la alimentación (C_{0i}), los coeficientes estequiométricos, factores de frecuencia, energías de activación y órdenes de reacción. El último término se emplea para corregir las variaciones de densidad de la mezcla durante la reacción, especialmente importante en los casos de procesos gaseosos no equimolares, no isotérmicos o no isobáricos (p.e. con caídas de presión); en la última igualdad se supone que las variaciones de temperatura y presión pueden relacionarse con la conversión de forma proporcional (lineal). Cuando la densidad permanece prácticamente constante (ε=0), la expresión para el reactivo limitante se reduce a: C=C₀(1-x).

Las constantes cinéticas de reacción son experimentales, aunque si puede predecirse la *velocidad máxima* correspondiente a la reacción controlada por la **transferencia de masa** :

- en reacciones fluido-sólido heterogéneas (irreversibles, de 1^{er} orden), la velocidad aparente (k) puede relacionarse con la transferencia de masa (k_D) y la cinética en la superficie (k_S); si esta es muy alta, el proceso está controlado por la difusión y k puede estimarse a partir de k_D y del área por unidad de volumen (a).

$$1/k = 1/k_S + 1/k_{Da} (=B/\omega^{1/2})$$

k_D varía con la velocidad de rotación ω; con ensayos a varios regímenes de agitación (Re), la ordenada en el origen representaría la contribución química (cte), y la pendiente se relaciona con la constante de difusión.



- para reacciones instantáneas irreversibles (con mezcla perfecta), la constante de velocidad puede expresarse en función de los coeficientes de difusión del reactivo limitante y en exceso (D₁, D₂), el diámetro de colisión (σ ≈ 5Å), el número de Avogadro (N) y la concentración de reactivo en exceso (C₂): $k = 4\pi \cdot (D_1 + D_2) \cdot \sigma \cdot N \cdot C_2$
- reacciones determinadas por la mezcla: depende de los coeficientes de difusión (D_i ≈ 10⁻⁵ cm²/s) y el tamaño medio de la mezcla (en agitaciones rápidas, l ≈ 30 μm): $k = 4 \cdot (D_1 + D_2) / l^2 \approx 10^4 \text{ s}^{-1}$

Los coeficientes de transferencia (k_D=D/δ) vienen dados por el coeficiente de difusión (D) y espesor de película (δ). Para gases: k_D ≈ 1 cm/s (D ≈ 0,1 cm²/s; δ ≈ 1 mm), y para líquidos: k_D ≈ 10⁻³ cm/s (D ≈ 10⁻⁵ cm²/s; δ ≈ 100 μm).

Se resumen algunos órdenes de magnitud de velocidad y factores de frecuencia, para distintas reacciones y mecanismos, aunque en la práctica es mucho mejor usar bases de datos y experimentales.

| Tipo | Velocidad/ dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹ | Molecularidad y factor preexponencial (A) |
|------------------------------|--|---|
| rápida, HCl+NaOH | 10 ¹¹ | unimoleculares 10 ¹³ -10 ¹⁴ s ⁻¹ |
| media, CO ₂ +NaOH | 1,24 · 10 ⁴ | bimoleculares 10 ¹⁴ -10 ¹⁵ cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹ |
| lenta, AcMe+NaOH | 4,7 · 10 ¹ | trimoleculares 10 ¹⁵ -10 ¹⁶ cm ⁶ mol ⁻² s ⁻¹ |

El valor bimolecular de A se aplica a la interacción de 2 átomos; para especies más complejas puede ser mucho menor (p-A, factores estéricos átomo-molécula p:10⁻¹-10⁻³ y moléculas p:10⁻⁴-10⁻⁶). En reacciones en solución los efectos del disolvente son importantes.

Métodos experimentales e interpretación de datos cinéticos

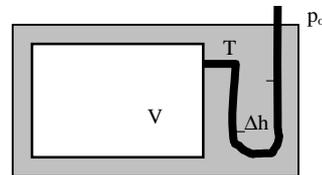
El estudio experimental de la cinética de reacción se realiza típicamente en las dos fases siguientes: primero, se analiza la influencia de la composición sobre la velocidad de reacción a temperatura constante (para obtener los órdenes de reacción y la constante de velocidad), y en segundo lugar, se mide la variación de las constantes cinéticas con la temperatura (se determina la energía de activación y el factor pre-exponencial o de frecuencia en la ecuación de Arrhenius).

Los reactores experimentales pueden ser discontinuos o continuos (tanques agitados y reactores de flujo tubular), y el análisis matemático de los datos obtenidos puede ser de tipo diferencial o integral.

La medida de las concentraciones durante la reacción puede realizarse por muestreo estático o análisis dinámico, en forma directa u observando la variación de determinadas propiedades con el tiempo (presión, absorbancia, conductividad, índice de refracción, constante dieléctrica, etc).

Los sistemas experimentales más sencillos y habituales son reactores discontinuos de laboratorio, donde se añaden los reactivos y se estudia la variación de concentración de la especie química de control con el tiempo.

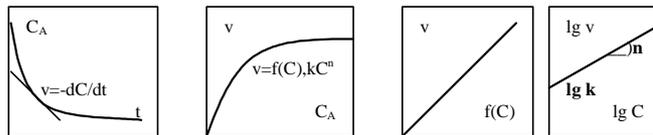
Para estudiar cinéticas gaseosas en discontinuo puede emplearse un recipiente termostataado con la mezcla reactiva, provisto de un dispositivo manométrico para medir la variación de presión durante la reacción a volumen constante ($p-p_0=\gamma_m\Delta h$); la concentración de reactivo o producto se relaciona con la variación de presión total y con la estequiometría de la reacción según: $C_i=C_{i0} \pm \nu_i/\Delta\nu\Delta p/RT$, que puede representarse frente al tiempo de reacción.



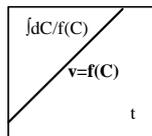
Para interpretar los datos experimentales concentración vs tiempo, por el método diferencial, puede obtenerse la pendiente (que nos proporciona la velocidad de reacción en cada punto, $v_A=dC_A/dt$), y con los valores v_A/C_A se calcula la constante de velocidad suponiendo el orden de reacción hasta no observar variación sistemática de la constante. Una variación de este método es el de las velocidades iniciales.

El método integral consiste en probar las ecuaciones integradas de velocidad, representando las funciones de concentración resultantes frente al tiempo, para distintos órdenes de reacción (n:0-3), hasta obtener sistemáticamente la mejor correlación lineal (coeficiente de regresión: 1,00); entonces puede obtenerse la constante cinética, y el periodo de semireacción: $t_{1/2}=(2^{n-1}-1)/k(n-1)C_0^{n-1}$ y $t_{1/2}=\ln 2/k$ (n=1).

METODO DIFERENCIAL:



METODO INTEGRAL:



| | | |
|--|---|---|
| $A \rightarrow \dots$ | $v = k$ $v = k \cdot C_A$ $v = k \cdot C_A^n$ | $C_A = C_{A0} - k \cdot t$ $\ln C_{A0}/C_A = k \cdot t$ $1/C_A^{n-1} = 1/C_{A0}^{n-1} + (n-1)k \cdot t$ |
| $A + bB \rightarrow \dots$ | $v = k \cdot C_A \cdot C_B$ | $\ln C_B/C_A = \ln C_{B0}/C_{A0} + (C_{B0} - bC_{A0})k \cdot t$ |
| $A \leftrightarrow rR$ ($C_{R0}=0$) | $v = k_1 C_A - k_2 C_R$ | $\ln (C_{A0} - C_{Ae})(C_A/C_{Ae}) = k_1/(1 - C_{Ae}/C_{A0}) \cdot t$ |
| $A + B \leftrightarrow R + S$ ($C_{A0}=C_{B0}$; $C_{R0}=C_{S0}=0$) | $v = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_S$ | $\ln [x_{Ae} - x_A(2x_{Ae} - 1)]/[x_{Ae} - x_A] = 2k_1/(1/x_{Ae} - 1) C_{A0} \cdot t$ |

reactor $d=cte$ $[t = \int dC_A/v]$; $d \neq cte$ $[t = -\int dC_A/v(1 + \epsilon \cdot C_A/C_{A0})]$

Cuando tenemos cinéticas con múltiples órdenes de reacción, estos pueden 'aislarse' manteniendo concentraciones en exceso y calculando las pseudo-constantes cinéticas [$v_A = -1/a \cdot dC_A/dt = k \cdot C_A^\alpha C_B^\beta = k' C_A^\alpha$]; también puede calcularse el orden total n si la proporción de concentraciones es constante [$v = k(b/a)^\beta C_A^{\alpha+\beta}$].

Un método directo -aplicable a cualquier reacción monodireccional y a las reversibles de 1º orden- se basa en que la relación de tiempos para dos conversiones solo depende del orden de reacción:

$$t_{x1}/t_{x2} = [(1-x_1)^{1-n} - 1] / [(1-x_2)^{1-n} - 1]; \quad t_{x1}/t_{x2} = \ln(1-x_1) / \ln(1-x_2) \quad (n=1)$$

donde x es la conversión (monodireccional) o la aproximación al equilibrio (reversible), función de la concentración o cualquier propiedad lineal con la misma: $x = (P_0 - P)/(P_0 - P_\infty)$. Solo es precisa una relación para determinar n , aunque conviene usar otra como confirmación:

| n | -1 | 0 | 0,5 | 1 | 2 | 3 |
|-------------------|------|------|------|------|---|------|
| $t_{3/4}/t_{1/2}$ | 1,25 | 1,50 | 1,71 | 2 | 3 | 5 |
| $t_{2/3}/t_{1/3}$ | 1,60 | 2 | 2,30 | 2,71 | 4 | 6,40 |

Las cinéticas pueden también deducirse con experimentos continuos, que emplean el tiempo de residencia en lugar del de contacto.

Para reacciones líquidas en continuo pueden utilizarse los tanques agitados, donde la velocidad de reacción estacionaria, para diferentes composiciones de la alimentación, se obtiene directamente midiendo la concentración de estado estacionario y el tiempo de residencia en el reactor: $v_A = (C_{A0} - C_A)/\tau$.

Pueden emplearse asimismo reactores tubulares diferenciales, calculando el promedio de variación de la conversión en un elemento de volumen suficiente: $v_A = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} F_{A0} \cdot \Delta X_A / \Delta V$; cuando no es posible este procedimiento cabe realizar el análisis al reactor integral ($V = F_{A0} \int \delta X_A / v_A$), aunque requiere probar los modelos cinéticos hasta obtener el volumen del reactor resolviendo la ecuación.

Las expresiones cinéticas para reacciones múltiples se estudian en el tercer capítulo; para reacciones en serie o paralelo de primer orden (irreversibles), se deduce:

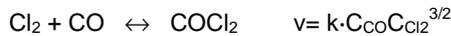
$$\begin{array}{lll} A \rightarrow R \rightarrow S & C_A = C_{A0} \cdot e^{-k_1 \cdot t} & t_{opt} = \ln(k_2/k_1) / (k_2 - k_1) \quad C_{Rmax} = C_{A0} (k_1/k_2)^{k_2/k_2 - k_1} \\ A \Rightarrow R, S & C_A = C_{A0} \cdot e^{-(k_1 + k_2) \cdot t} & (C_R - C_{R0}) / (C_S - C_{S0}) = k_1/k_2 \end{array}$$

En el caso de reacciones heterogéneas (con etapas físicas y químicas), la identificación del régimen cinético se realiza experimentalmente modificando de forma independiente las distintas variables que intervienen y midiendo la variación de velocidad resultante; así, unos efectos significativos de la agitación en la fase fluida o la temperatura, indicarían en cada caso que la resistencia controlante es la transferencia de masa o la reacción química.

En cuanto a la adsorción superficial, el modelo más sencillo de equilibrio puede describirse por la isoterma de adsorción de Langmuir, donde la fracción de centros ocupados viene dada por la relación entre la cantidad de adsorbato y la máxima posible por unidad de masa de sólido: $\theta = q/q_0 = K \cdot p / (1 + K \cdot p)$.

Mecanismos de reacción

Aunque no suele ser objetivo de la cinética aplicada, la interpretación de los modelos de velocidad permite también elucidar los mecanismos de la reacción. Por ejemplo, la cinética de formación de fosgeno en condiciones alejadas del equilibrio es:



Mecanismo:

- 1) $Cl_2 \leftrightarrow 2Cl$ rápida $K_1 = C_{Cl}^2 / C_{Cl_2}$
- 2) $Cl + CO \leftrightarrow COCl$ rápida $K_2 = C_{COCl} / C_{Cl} C_{CO}$
- 3) $COCl + Cl \leftrightarrow COCl_2 + Cl$ lenta $v_g = v - v' = k_3 \cdot C_{COCl} C_{Cl_2} - k_3' \cdot C_{COCl_2} C_{Cl}$

$$v = k_3 K_2 K_1^{1/2} C_{CO} C_{Cl_2}^{3/2} \quad k = k_3 K_2 K_1^{1/2} \quad (\text{reacción directa})$$

$$v' = k_3' K_1^{1/2} C_{Cl_2}^{1/2} C_{COCl_2} \quad k' = k_3' K_1^{1/2} \quad (\text{r. inversa}) \quad K = k/k' = K_2 \cdot K_3$$

La reacción global es la suma de las etapas 2ª y 3ª; la 1ª solo es necesaria para proporcionar átomos de cloro (iniciación); la inversa es autocatalítica pues el cloro aumenta su velocidad.

Bases de datos cinéticos

Los datos cinéticos no están fácilmente tabulados en la bibliografía, por la gran variedad de reacciones y condiciones existentes.

Debe acudir generalmente a una búsqueda minuciosa en revistas de *Abstracts* y en las fuentes primarias de investigación, archivos de las compañías o informes.

También existen algunas bases de datos estructuradas y datos básicos sobre velocidades espaciales y condiciones de los reactores comerciales, aunque no son profusas ni estructuradas. También se han publicado revisiones periódicas sobre cinética aplicada e ingeniería de las reacciones químicas.²

² Base de datos cinéticos NIST, A320 Physics Building, Gaithersburg, MD 20889-0001, Chem.Eng.Prog. 91(11),31 (1995); Chemical reactor data, Chem.Eng. p.79 Oct.14 (1985); Database (gas kinetics), Chem.Eng.Prog. 85(11),85 (1989); Annual reviews, Ind. & Eng. Chem.