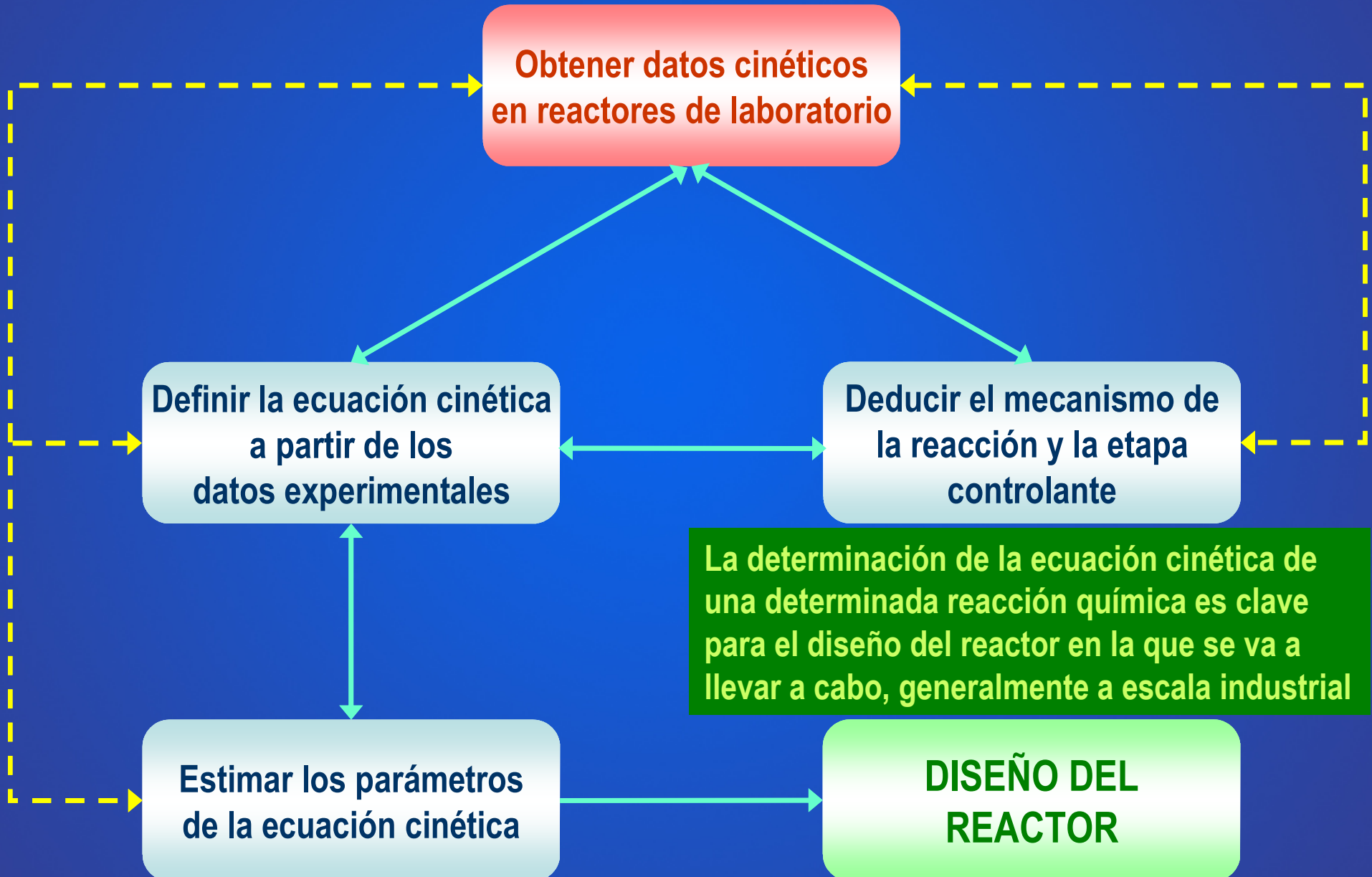


TEMA 3. MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS DE DATOS CINÉTICOS

INTRODUCCIÓN

DIAGRAMA DE FLUJO DE INFORMACIÓN CINÉTICA NECESARIA PARA EL DISEÑO DEL REACTOR



INTRODUCCIÓN

REQUISITOS GENERALES PARA LA DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA ECUACIÓN CINÉTICA

- Elección de una **especie** para **seguir la extensión de la reacción**
- Elección del **tipo de reactor** y el conocimiento de su forma de funcionamiento (interpretación adecuada del **balance de materia**)
- Elección del **método analítico para seguir la reacción**
- Elección de las **condiciones experimentales** y el número de **ensayos** necesario
- Elección de la **metodología de tratamiento de los datos** para **deducir la ecuación cinética** y **estimar** los valores de los **parámetros** de dicha ecuación cinética

INTRODUCCIÓN

MÉTODOS DE ANÁLISIS DE DATOS CINÉTICOS

El **objetivo** de los **métodos de análisis de datos cinéticos** es la **determinación de la ecuación cinética** de la reacción de estudio

Las **ecuaciones cinéticas** pueden ser

ecuaciones de velocidad basadas en mecanismos hipotéticos,
cuando se dispone de información para el establecimiento de estas hipótesis

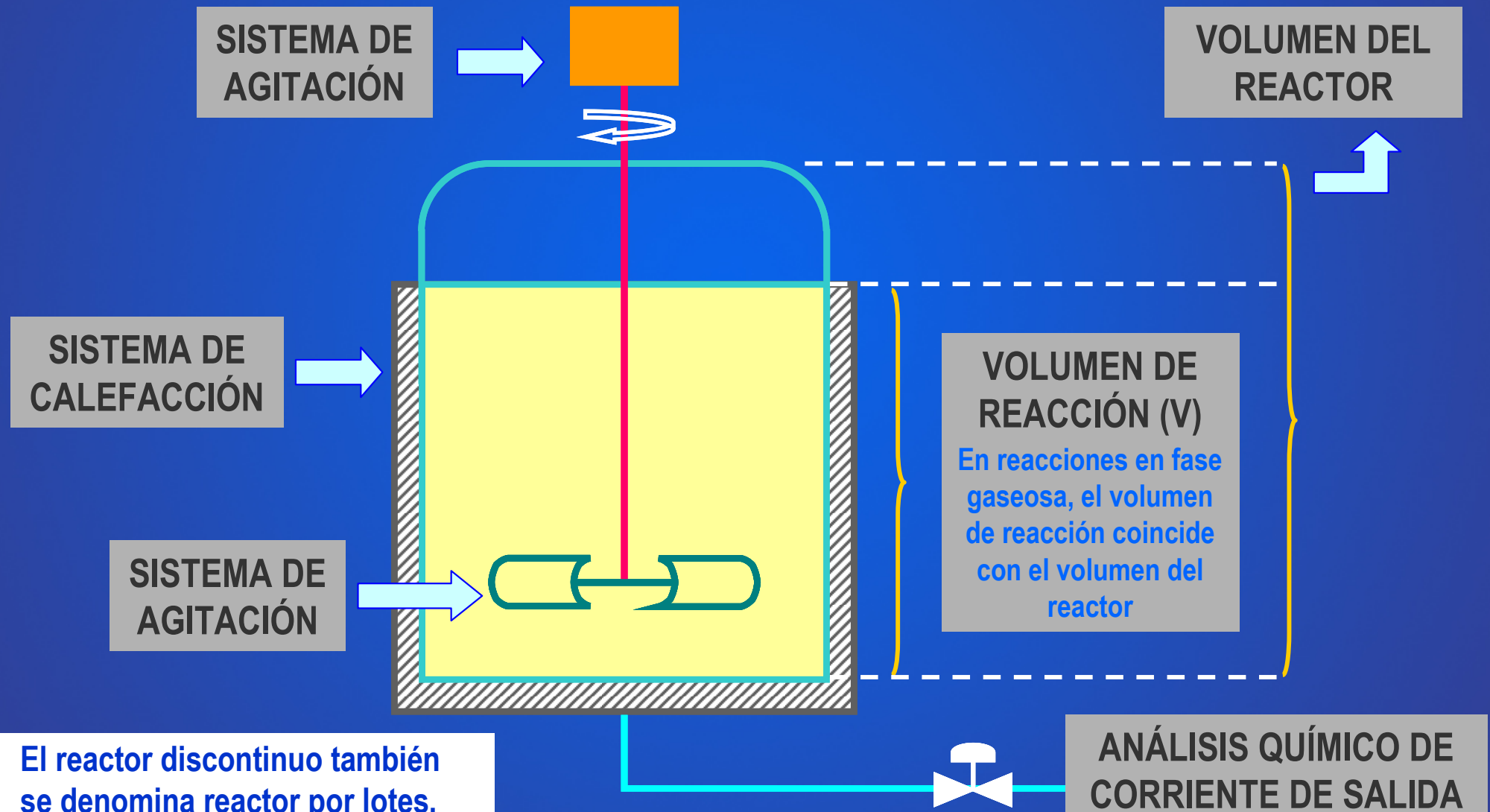
ecuaciones empíricas potenciales

Existen **dos grupos de metodologías** para la deducción de la ecuación cinética: **DIFERENCIALES** o **integrales**

Estos métodos se basan en el **ajuste** -diferencial o integral- de los **datos cinéticos** disponibles de la reacción de estudio (**determinados experimentalmente** de forma contralada, generalmente a temperatura constante) a la **ecuación cinética propuesta**

OBTENCIÓN DE DATOS CINÉTICOS: REACTOR DISCONTINUO

El sistema (**reactor de laboratorio**) más común para la obtención de datos cinéticos es el **REACTOR DISCONTINUO** de **VOLUMEN CONSTANTE**



El reactor discontinuo también se denomina reactor por lotes, intermitente o reactor *batch*

OBTENCIÓN DE DATOS CINÉTICOS: REACTOR DISCONTINUO

CARACTERÍSTICAS DEL REACTOR DISCONTINUO

- Consiste en un **recipiente agitado** en el que se introducen los reactivos y se deja proceder a la reacción química con el **sistema cerrado**
- La composición y la temperatura son **uniformes en cada momento de tiempo**
- La **composición varía con el tiempo** de reacción
- Opera generalmente a **volumen constante e isotérmicamente** (no es necesario establecer balances de energía)
- El **avance de la reacción química** se sigue **midiendo las concentraciones de reactivos y/o productos a diferentes tiempos**
- El **seguimiento** se podrá hacer mediante:
 - análisis químico de alícuotas
 - la medición de alguna propiedad que cambie la composición (*índice de refracción, conductividad eléctrica, etc.*)
 - la medición de la presión total, en un sistema a $V = \text{cte}$
 - la medición de la variación de volumen, en un sistema a $P = \text{cte}$

OBTENCIÓN DE DATOS CINÉTICOS: REACTOR DISCONTINUO

ECUACIÓN DE DISEÑO DEL REACTOR DISCONTINUO

Ecuación de diseño \Rightarrow Balance de materia con respecto a A

A = reactivo de referencia o limitante

~~Entrada~~ - ~~Salida~~ = (des)Acumulación + Desaparición

$$-\frac{dN_A}{dt} = (-r_A)V$$

V: volumen de reacción

El **volumen de reacción** es:

El **volumen del recipiente** si la reacción tiene lugar en fase gas

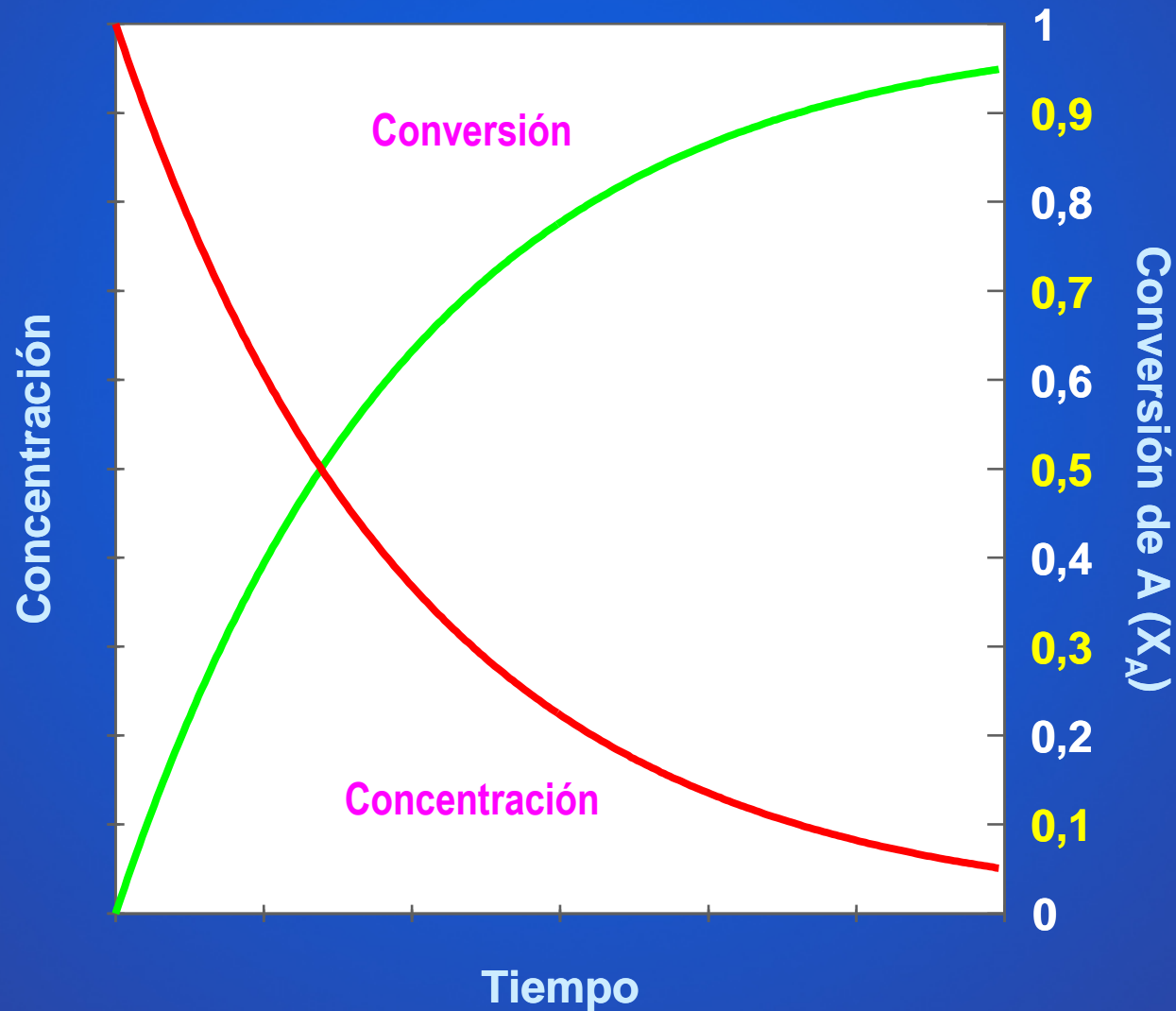
El **volumen de la mezcla de reacción** si la reacción tiene lugar en la fase líquida (la variación de densidad es despreciable)

$$(-r_A) = -\frac{d(N_A/V)}{dt}$$

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt}$$

OBTENCIÓN DE DATOS CINÉTICOS: REACTOR DISCONTINUO

EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN CON EL TIEMPO EN UN REACTOR DISCONTINUO



MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS CINÉTICO

El estudio cinético por **métodos diferenciales** requiere conocer **datos de velocidad de reacción** a partir de datos de variación de la concentración con el avance de la reacción

Los datos de **velocidad de reacción** en un **reactor discontinuo de volumen constante** se obtienen a partir:

- ❑ de datos de **variación de la concentración de los reactivos** (y/o productos) durante el avance de la reacción (tiempo)
- ❑ de datos de **variación de una propiedad del medio de reacción** que varíe como consecuencia de la reacción y que se pueda correlacionar con la concentración de reactivos (y/o productos)

ECUACIÓN CINÉTICA

$$(-r_A) = kC_A^{n_A}C_B^{n_B} \dots$$



ECUACIÓN DE DISEÑO DEL REACTOR DISCONTINUO DE VOLUMEN CONSTANTE

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt}$$

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^{n_A}C_B^{n_B} \dots$$

MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS CINÉTICO

Los métodos diferenciales consisten en ajustar, empleando técnicas de regresión numéricas, los datos experimentales de velocidad de reacción a la ecuación cinética expresada en su forma diferencial

$$(-r_A) = kC_A^{n_A}C_B^{n_B} \dots$$

Es necesario disponer de datos de velocidad de reacción en función de la concentración de reactivos

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^{n_A}C_B^{n_B} \dots$$

El método diferencial más empleado en análisis cinético es el **método de regresión lineal**



la constante cinética
los ordenes de reacción

En el caso de las regresiones lineales (la más empleadas) la calidad del ajuste viene determinado por r^2 (coeficiente de determinación)

MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS CINÉTICO

OBTENCIÓN DE DATOS DE VELOCIDAD

Numéricos: se basan en las aproximaciones de las derivadas a incrementos

Previamente es necesario disponer de la curva concentración vs. tiempo (obtenida gráficamente a partir de datos experimentales)

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} \cong -\frac{\Delta C_A}{\Delta t}$$

$$(-r_A) = -\frac{(C_{A(t+\Delta t_1)} - C_{A(t-\Delta t_2)})}{(t + \Delta t_1) - (t - \Delta t_2)} \xrightarrow{\Delta t_1 = \Delta t_2} (-r_A) = -\frac{(C_{A(t+\Delta t)} - C_{A(t-\Delta t)})}{2\Delta t}$$

de Ajuste: consisten en ajustar los puntos experimentales a una función (generalmente de tipo polinómico) con ayuda de un paquete de *software*

$$C_A = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 \dots + a_n t^n$$

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = -(a_1 + 2a_2 t + 3a_3 t^2 + \dots + na_n t^{n-1})$$

MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS CINÉTICO. REACCIONES CON UN ÚNICO REACTIVO

MÉTODO DE REGRESIÓN LINEAL

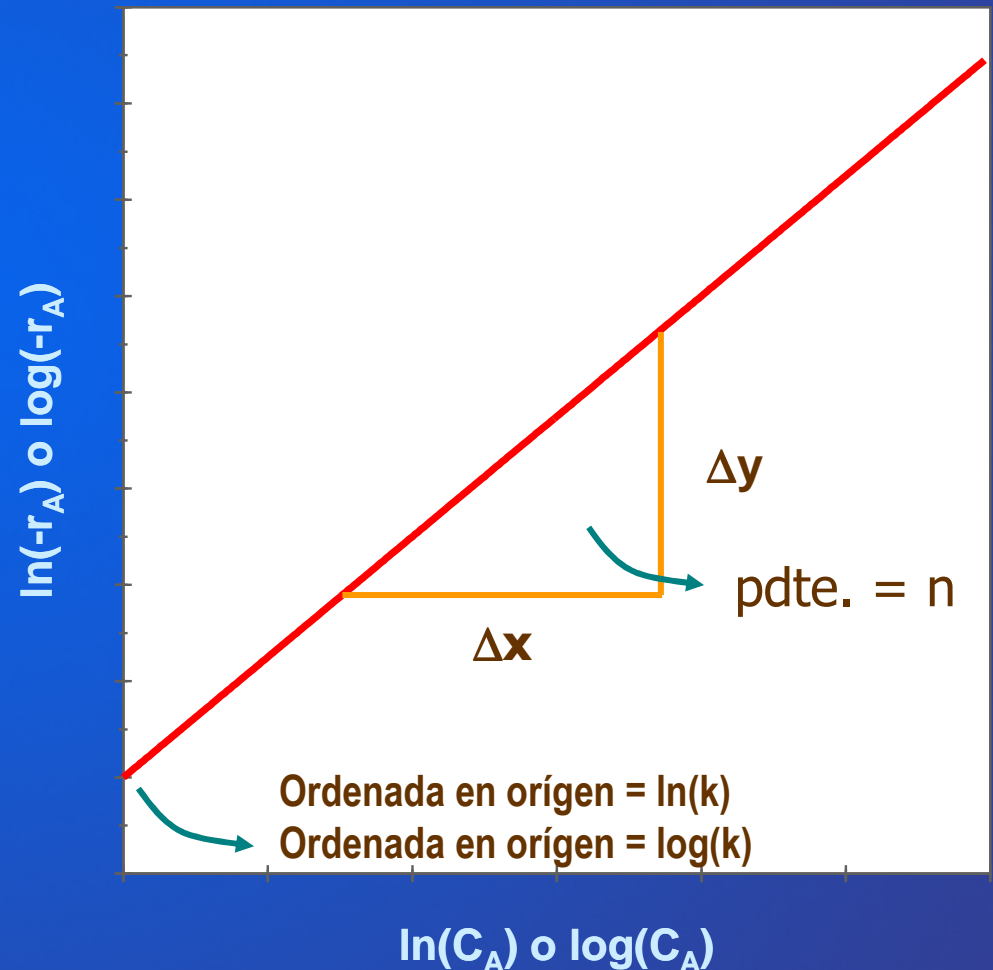
Linealizar la ecuación cinética tomando **logaritmos** decimales o neperianos

$$-r_A = kC_A^n$$

R. irreversible

$$\ln(-r_A) = \ln(k) + n \ln(C_A)$$

$$\log(-r_A) = \log(k) + n \log(C_A)$$



MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON UN ÚNICO REACTIVO



EJEMPLO (I)

Determinar la ecuación cinética de la isomerización irreversible de ciclopropano (A) a propeno (R) en fase gas a temperatura constante (497 °C) a partir de los datos obtenidos en un reactor discontinuo de volumen constante



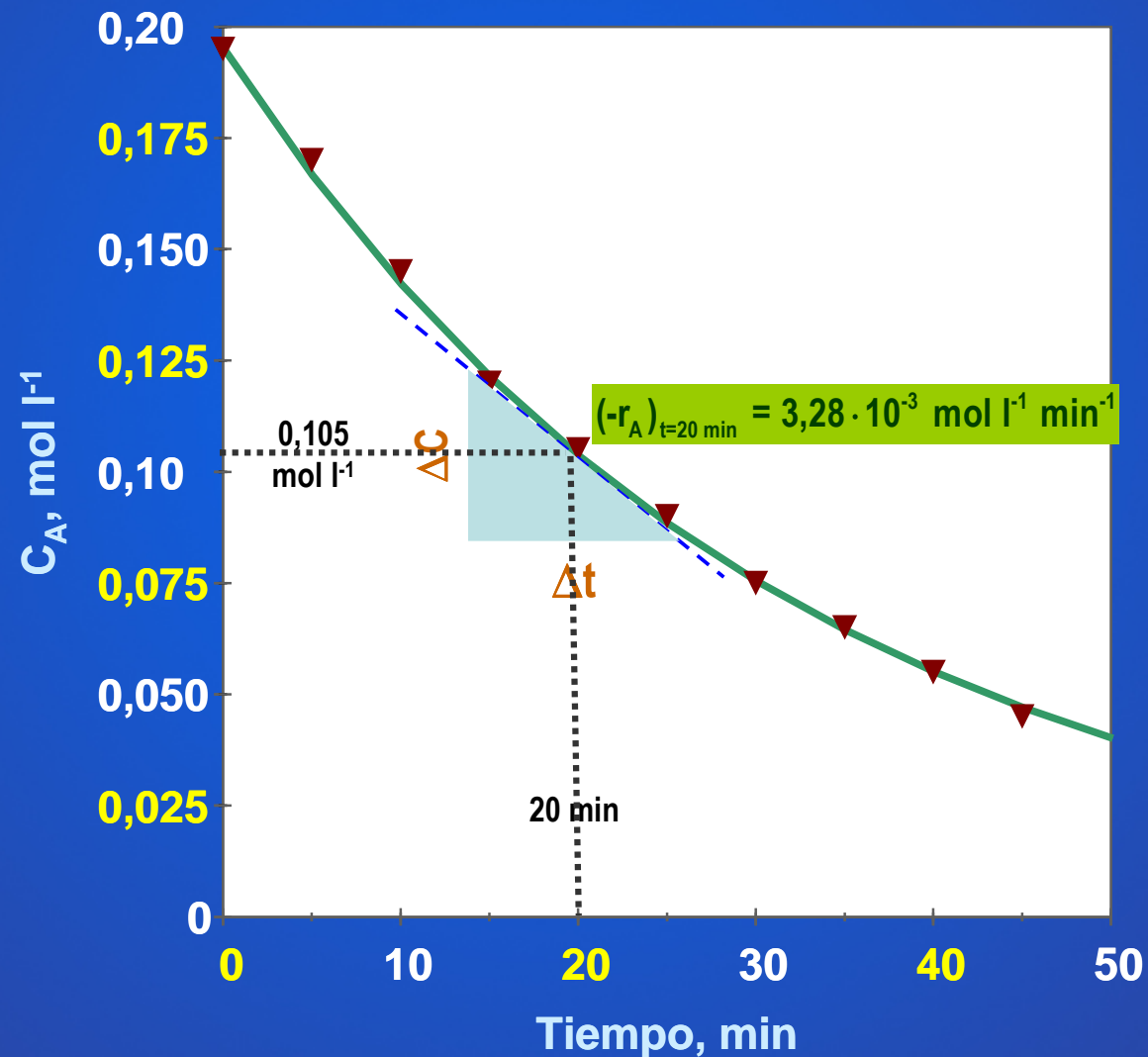
$$-r_A = kC_A^n$$

t, min	C _A , mol/l	t, min	C _A , mol/l
0	0,195	25	0,090
5	0,170	30	0,075
10	0,145	35	0,065
15	0,120	40	0,055
20	0,105	45	0,045



MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS CINÉTICO. REACCIONES CON UN ÚNICO REACTIVO


EJEMPLO (I)



MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON UN ÚNICO REACTIVO

EJEMPLO (I)



$t, \text{ min}$	$C_A, \text{ mol/l}$	$(-r_A) \cdot 10^3, \text{ mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$\ln(C_A)$	$\ln(-r_A)$
0	0,195	6,20	-1,635	-5,083
5	0,170	5,29	-1,772	-5,242
10	0,145	4,51	-1,931	-5,401
15	0,120	3,85	-2,120	-5,560
20	0,105	3,28	-2,254	-5,719
25	0,090	2,80	-2,408	-5,878
30	0,075	2,39	-2,590	-6,037
35	0,065	2,04	-2,733	-6,196
40	0,055	1,74	-2,900	-6,355
45	0,045	1,48	-3,101	-6,514

MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON UN ÚNICO REACTIVO



$$\ln(-r_A) = \ln(k) + n \ln(C_A)$$

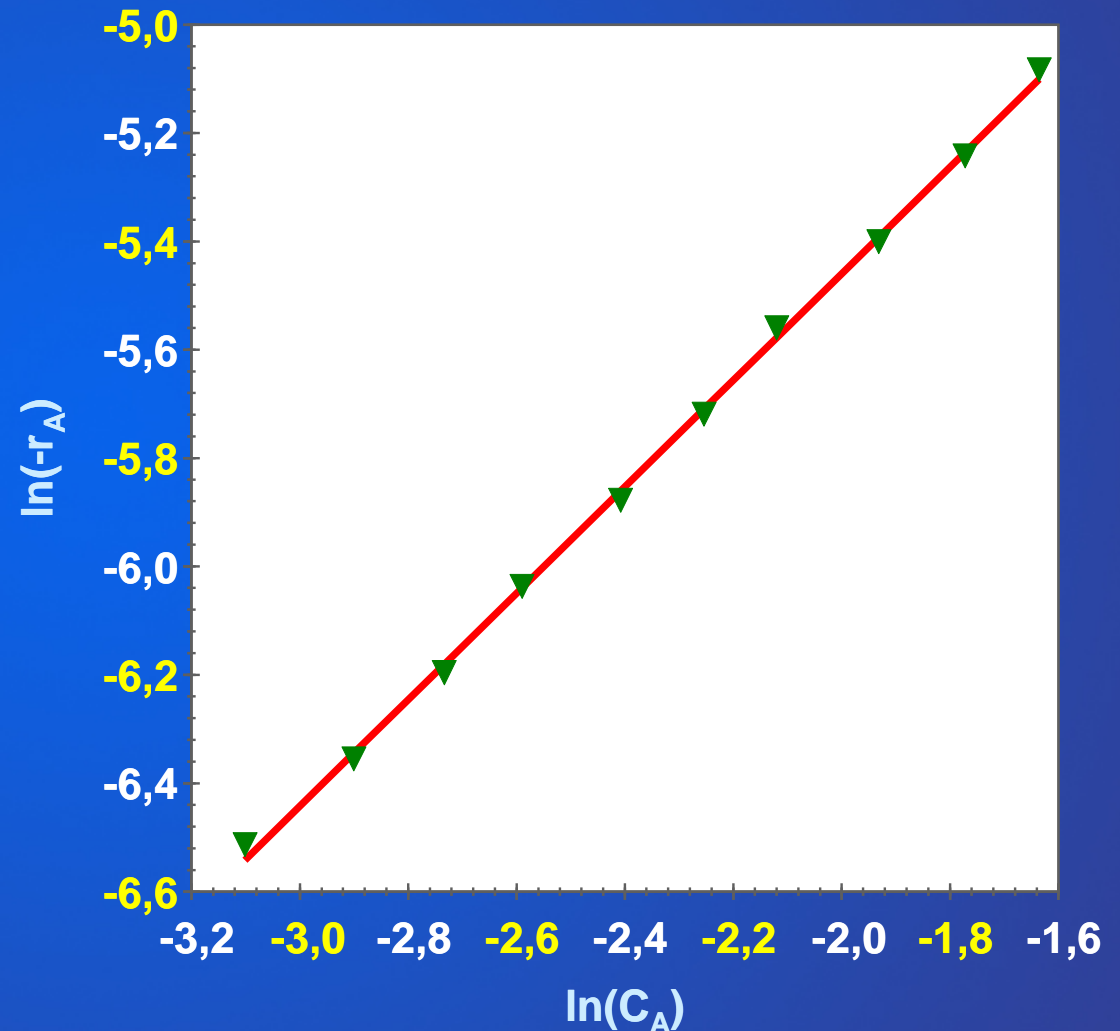
SOLUCIÓN

$$\text{pdte.} = \text{orden} = 0,99 \sim 1$$

$$\text{o.o.} = \ln(k) = -3,46$$

$$k = 3,13 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EJEMPLO (I)



$$-r_A (\text{mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}) = 3,13 \cdot 10^{-2} (\text{min}^{-1}) C_A (\text{mol l}^{-1})$$

MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS CINÉTICO. REACCIONES CON MÁS DE UN REACTIVO



$$-r_A = kC_A^{n_A} C_B^{n_B} \dots$$

R. irreversible

El estudio cinético de reacciones en las que participan más de un reactivo tiene una mayor complejidad en comparación con las reacciones con un único reactivo

Sin embargo, existen estrategias experimentales (es decir, formas de llevar a cabo los experimentos cinéticos) que permiten simplificar la aplicación de los métodos cinéticos (tanto diferenciales como integrales)

Estas estrategias experimentales (que no son métodos de análisis cinético en sí) son el método del exceso y el método de las cantidades estequiométricas

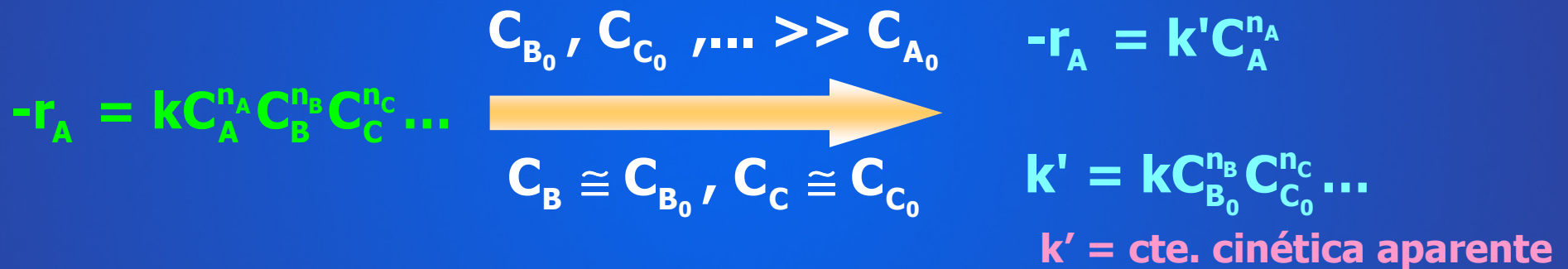
Su aplicación introduce el concepto de constante cinética aparente

MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON MÁS DE UN REACTIVO

MÉTODO DEL EXCESO

Consiste en utilizar datos cinéticos obtenidos en condiciones en las que todos los reactivos excepto uno están presentes en un gran exceso en el medio de reacción



Para obtener el resto de ordenes parciales de reacción y la constante cinética (verdadera) se aplicará el método del exceso tantas veces como reactivos implicados

Para considerar que el experimento cinético se está realizando en condiciones de exceso, la concentración de los reactivos alimentados en exceso debe ser, al menos, 50 veces superior al reactivo en defecto ($C_{B_0} \gg 50C_{A_0}$). Cuanto más elevado sea el exceso, menor será el error al considerar que las concentraciones de los reactivos (en exceso) no varían con el tiempo.

MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON MÁS DE UN REACTIVO

EJEMPLO (II)

Se desea determinar la ecuación cinética de la reacción en fase líquida irreversible entre A y B para R. Empleando un reactor discontinuo se ha realizado un experimento en el que se han alimentado A y R con una concentración de 0,335 y 50 mol l⁻¹, respectivamente. Los resultados de la evolución de C_A con el tiempo se muestran en la tabla.

t, min	C _A , mol l ⁻¹	t, min	C _A , mol l ⁻¹	t, min	C _A , mol l ⁻¹
0	0,335	13,50	0,1794	41,00	0,0767
2,25	0,2965	15,60	0,1632	45,00	0,0705
4,50	0,2660	17,85	0,1500	47,00	0,0678
6,33	0,2450	19,60	0,1429	57,00	0,0553
8,00	0,2255	27,00	0,1160	63,00	0,0482
10,25	0,2050	30,00	0,1053		
12,00	0,1910	38,00	0,0830		

MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON MÁS DE UN REACTIVO

EJEMPLO (II)

$$-r_A = kC_A^{n_A}C_B^{n_B}$$

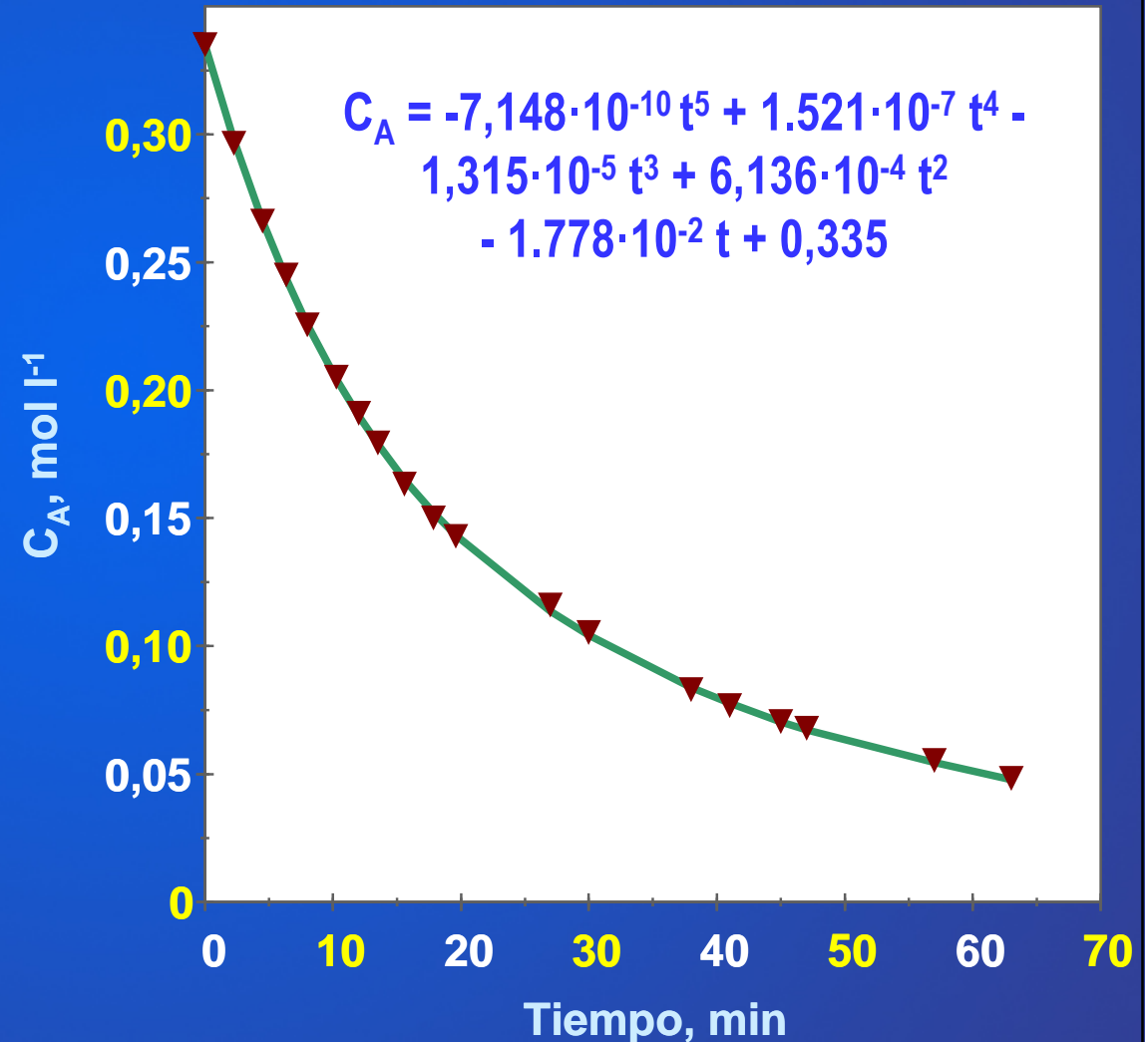
$$C_{B_0} (50 \text{ mol l}^{-1}) \gg$$

$$C_{A_0} (0,335 \text{ mol l}^{-1})$$

$$-r_A = k'C_A^{n_A}$$

$$k' = kC_{B_0}^{n_B}$$


k' = cte. cinética aparente



MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON MÁS DE UN REACTIVO

EJEMPLO (II)



$t, \text{ min}$	$C_A, \text{ mol l}^{-1}$	$(-r_A) \cdot 10^3, \text{ mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$\log(C_A)$	$\log(-r_A)$
0	0,3350	17,70	-1,093	-4,030
2,25	0,2965	15,21	-1,216	-4,186
6,33	0,2450	11,45	-1,407	-4,470
10,25	0,2050	8,73	-1,585	-4,741
13,50	0,1794	7,03	-1,718	-4,960
17,85	0,1500	5,35	-1,897	-5,231
27,00	0,1160	3,33	-2,154	-5,704
30,00	0,1053	2,94	-2,251	-5,829
41,00	0,0767	1,95	-2,568	-6,240
45,00	0,0705	1,66	-2,652	-6,401
57,00	0,0553	1,05	-2,895	-6,856

MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON MÁS DE UN REACTIVO

EJEMPLO (II)

$$\log(-r_A) = \log(k) + n_A \log(C_A)$$

SOLUCIÓN

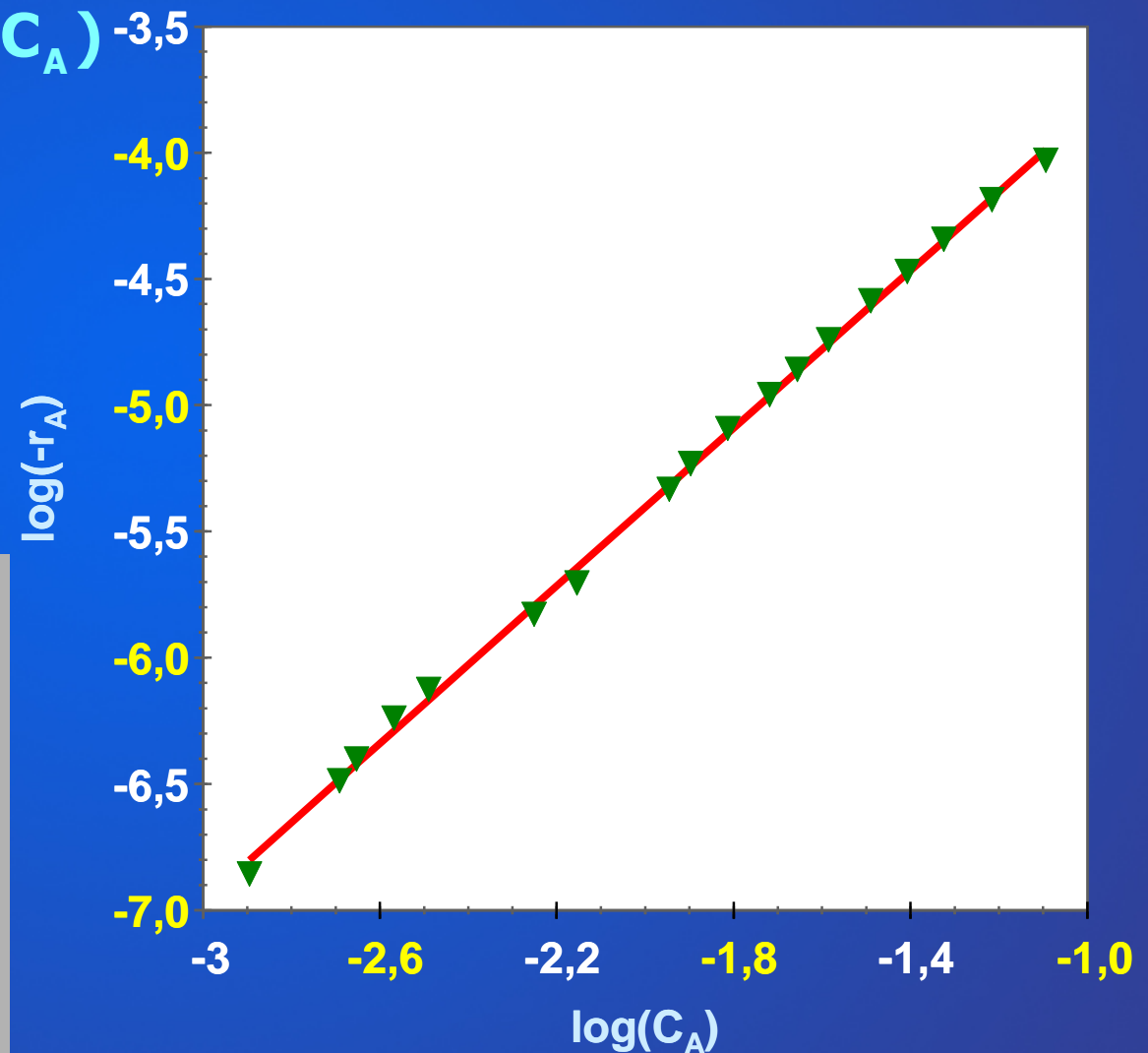
$$\text{pdte.} = \text{orden} = 1,56 \sim 1,5$$

$$\text{o.o.} = \log(k) = -2,282$$

$$k' = kC_{B_0}^{n_B} =$$

$$5,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-0,5} \text{ l}^{0,5} \text{ min}^{-1}$$

Con los datos disponibles únicamente se puede deducir el orden de reacción parcial con respecto al reactivo A (reactivo no alimentado en exceso). Para determinar el orden parcial del reactivo B (y la constante cinética verdadera k), se debería realizar otro experimento en el que se alimentara el reactivo A en exceso ($C_{A_0} \gg C_{B_0}$).

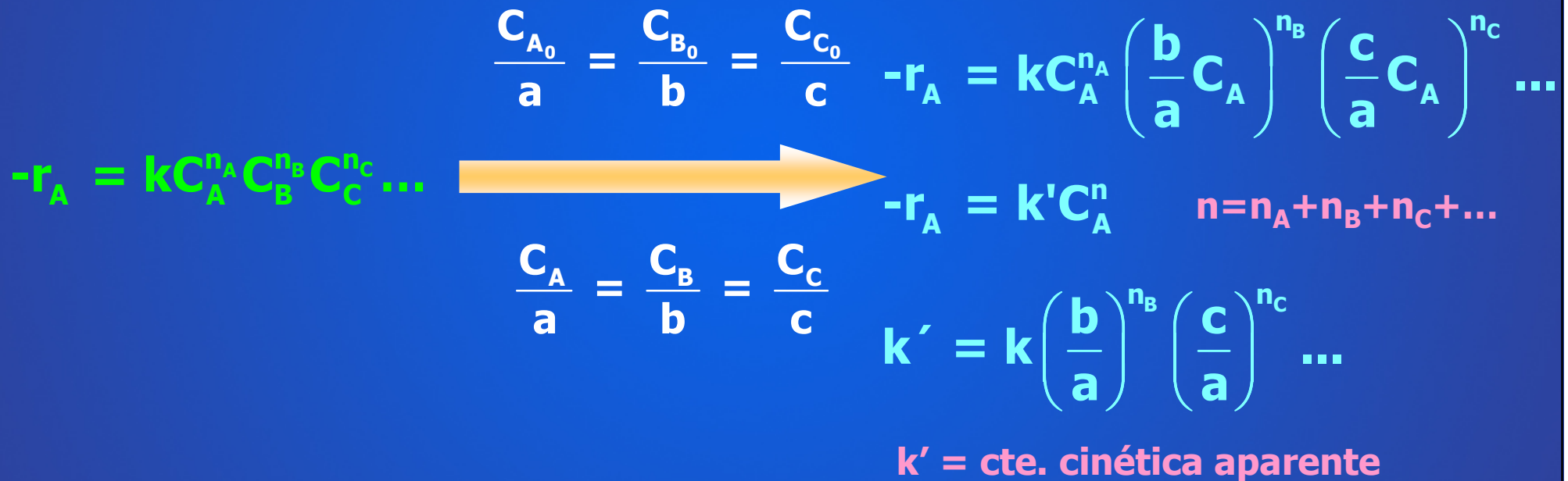


MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON MÁS DE UN REACTIVO

MÉTODO DE LAS CANTIDADES ESTEQUIOMÉTRICAS

Consiste en utilizar datos cinéticos obtenidos en condiciones en las que todos los reactivos se alimentan en relaciones estequiométricas



La determinación de los ordenes parciales y la constante cinética se pueden obtener combinando la aplicación de este método con el método del exceso

MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON MÁS DE UN REACTIVO

EJEMPLO (III)


Se ha estudiado la reacción en fase líquida $A + B \rightarrow \text{Productos}$ en un reactor discontinuo isotérmico. El análisis de la mezcla de reacción, a diferentes tiempos, ha permitido determinar las correspondientes conversiones de A, obteniéndose los resultados mostrados en la tabla. Si la mezcla de partida es equimolar ($C_{A_0} = C_{B_0} = 1 \text{ mol l}^{-1}$), determinar la ecuación cinética correspondiente a esta reacción.

t, min	X_A	t, min	X_A
0	0	50	0,74
2	0,1	80	0,82
5	0,22	100	0,85
15	0,46	150	0,90
28	0,61		

MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON MÁS DE UN REACTIVO

EJEMPLO (III)



$t, \text{ min}$	$C_A, \text{ mol l}^{-1}$	$(-r_A) \cdot 10^3, \text{ mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$\ln(C_A)$	$\ln(-r_A)$
0	1	56,62	0	-2,871
2	0,9	45,93	-0,105	-3,081
5	0,78	34,40	-0,248	-3,370
15	0,54	16,57	-0,616	-4,101
28	0,39	8,45	-0,942	-4,770
50	0,26	3,86	-1,3472	-5,557
80	0,18	1,85	-1,715	-6,291
100	0,15	0,128	-1,897	-6,663
160	0,1	0,560	-2,303	-7,487

MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON MÁS DE UN REACTIVO

EJEMPLO (III)

$$C_A = C_{A0}(1-X_A)$$

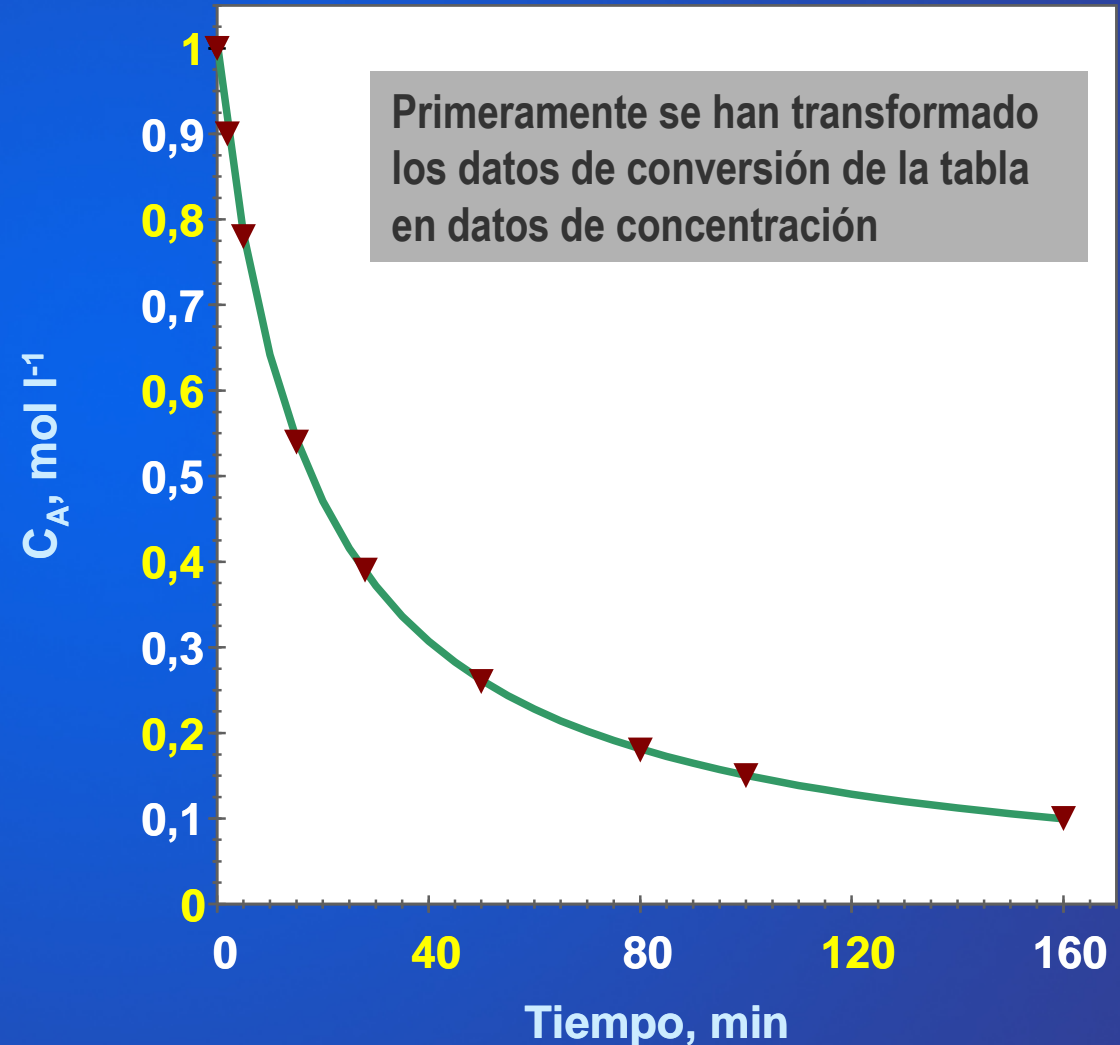
$$-r_A = kC_A^{n_A}C_B^{n_B}$$

$$\frac{C_{A0}}{a} = \frac{C_{B0}}{b} \quad \frac{C_{A0}=1}{a=1} = \frac{C_{B0}=1}{b=1}$$

$$-r_A = k'C_A^n$$

$$k' = k \left(\frac{1}{1} \right)^{n_B} = k$$

$k' = \text{cte. cinética aparente}$



MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON MÁS DE UN REACTIVO

EJEMPLO (III)

$$\ln(-r_A) = \ln(k) + n \ln(C_A)$$

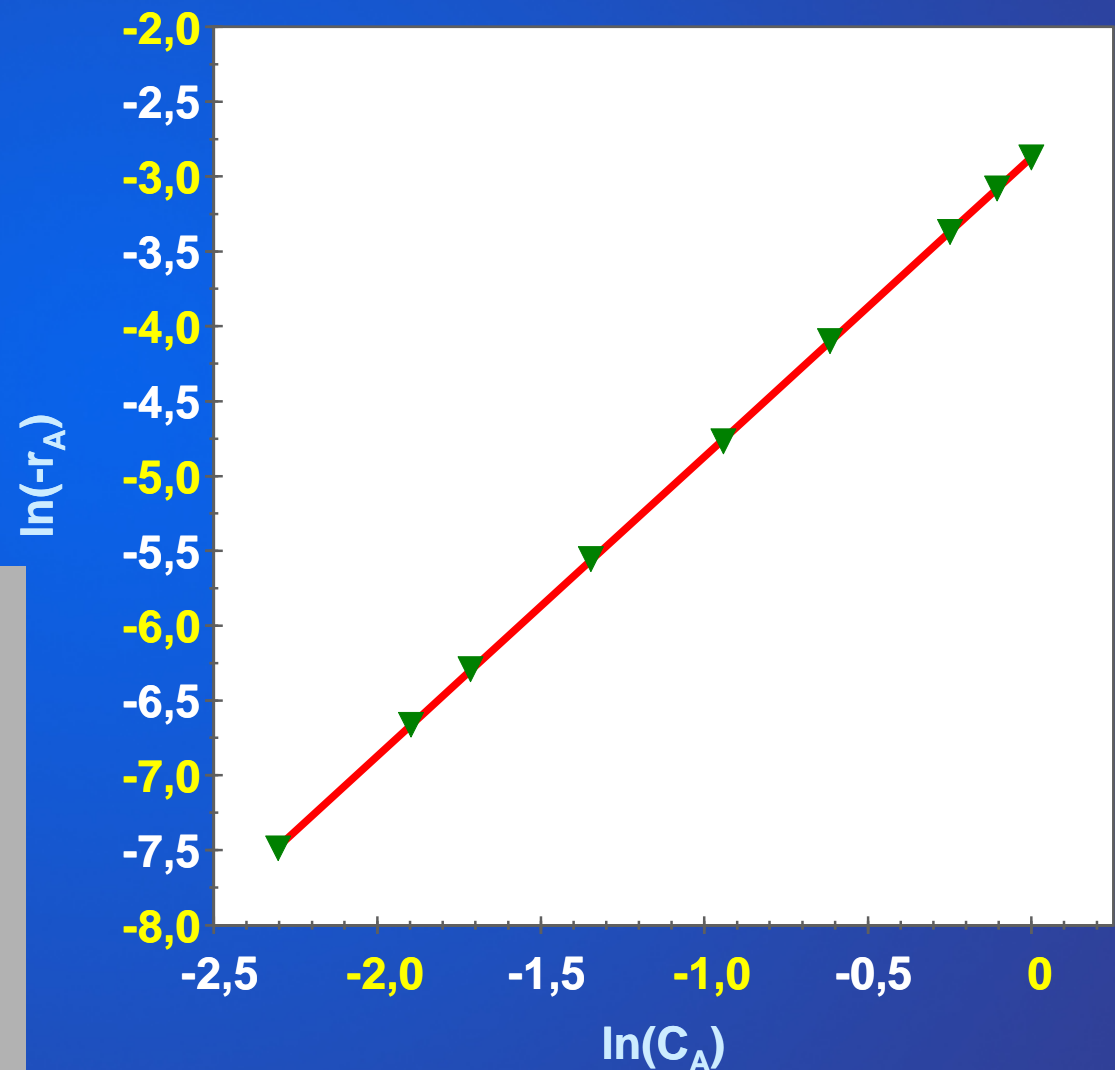
SOLUCIÓN

$$\text{pdte.} = \text{orden} = 2$$

$$\text{o.o.} = \ln(k) = -2,871$$

$$k = 5,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Con los datos disponibles únicamente se puede deducir el orden de reacción global de la reacción. Para determinar el orden parcial de uno de los reactivos (por ejemplo, A), se debería realizar otro experimento en el que se alimentara el reactivo B en exceso ($C_{B_0} \gg C_{A_0}$). Una vez determinado n_A , n_B se puede obtener por diferencia ya que $n_A + n_B = n$



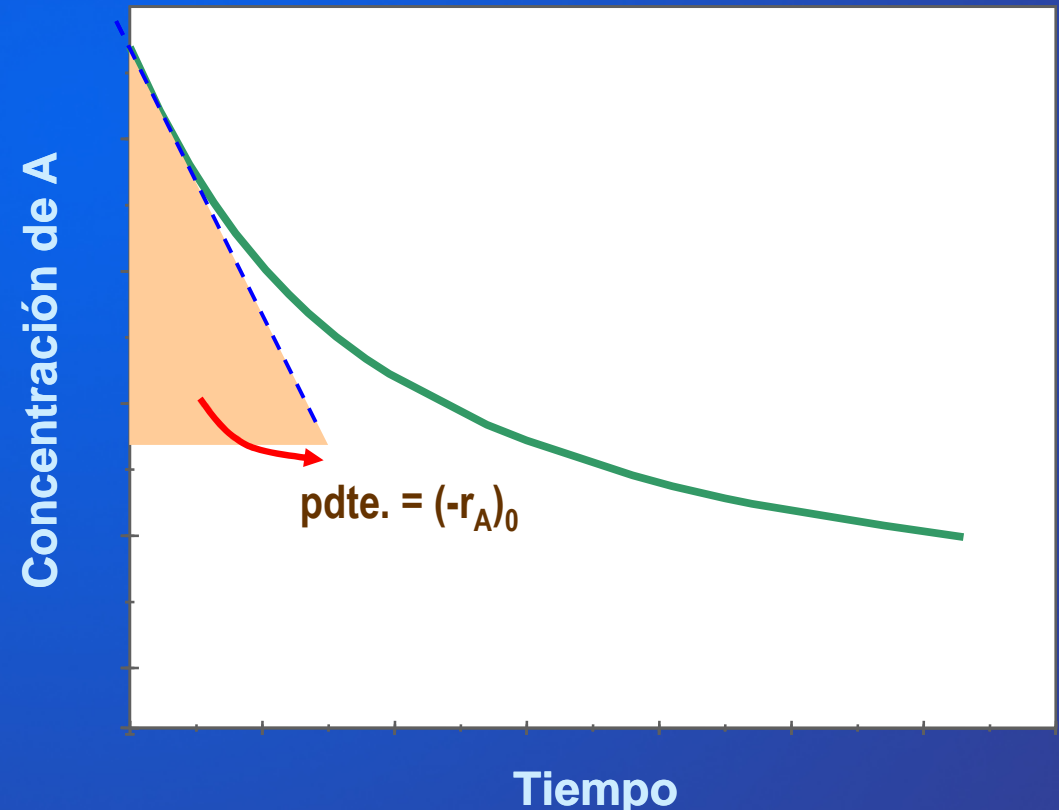
MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON MÁS DE UN REACTIVO

MÉTODO DE LAS VELOCIDADES INICIALES

Consiste en emplear **datos de velocidad de reacción** obtenidos al **comienzo de la reacción** $(-r_A)_0$ para **diferentes concentraciones iniciales** de los reactivos que participan en la reacción

Para utilizar este método se requieren realizar **varios experimentos** mientras que en los casos anteriores de un único experimento se obtienen los datos de velocidad de reacción que posteriormente serán tratados mediante el **método de regresión lineal**



MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON MÁS DE UN REACTIVO

MÉTODO DE LAS VELOCIDADES INICIALES



$$-r_A = kC_A^{n_A}C_B^{n_B}$$



Ensayos con diferentes concentraciones iniciales de A, manteniendo la concentración inicial de B en todos ellos

$$(-r_A)_0 = kC_{A_0}^{n_A}C_{B_0}^{n_B}$$

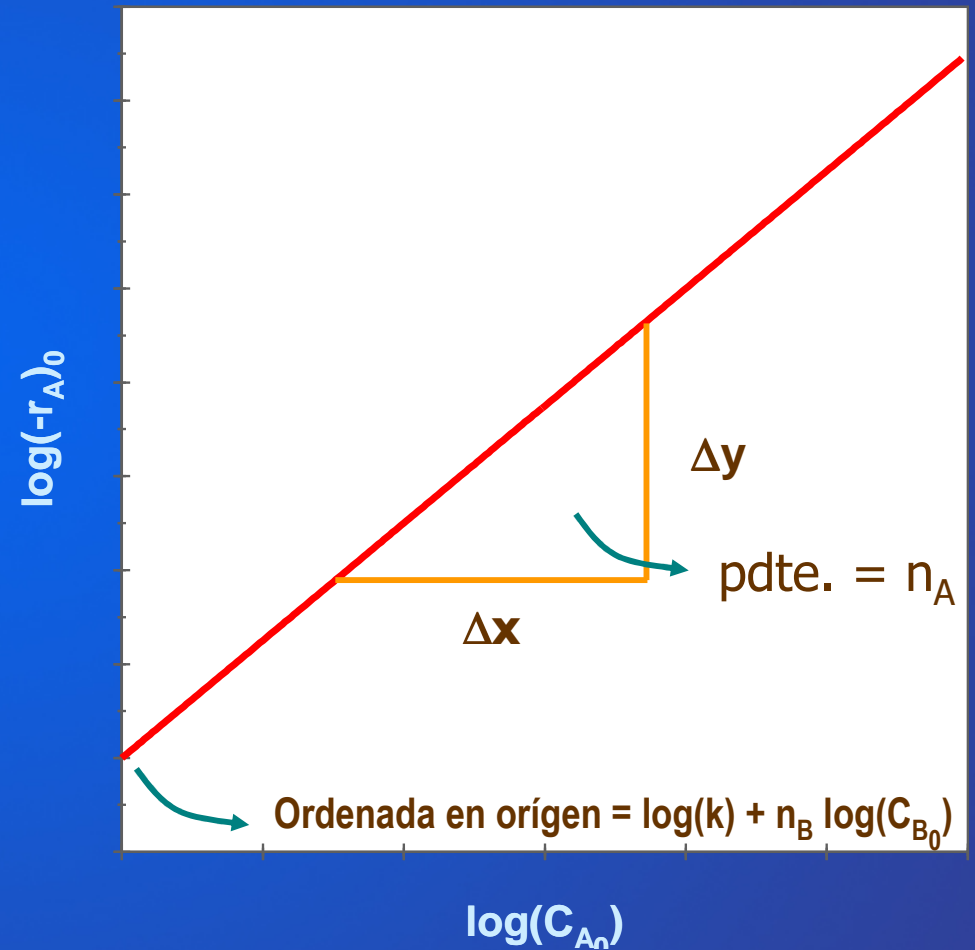
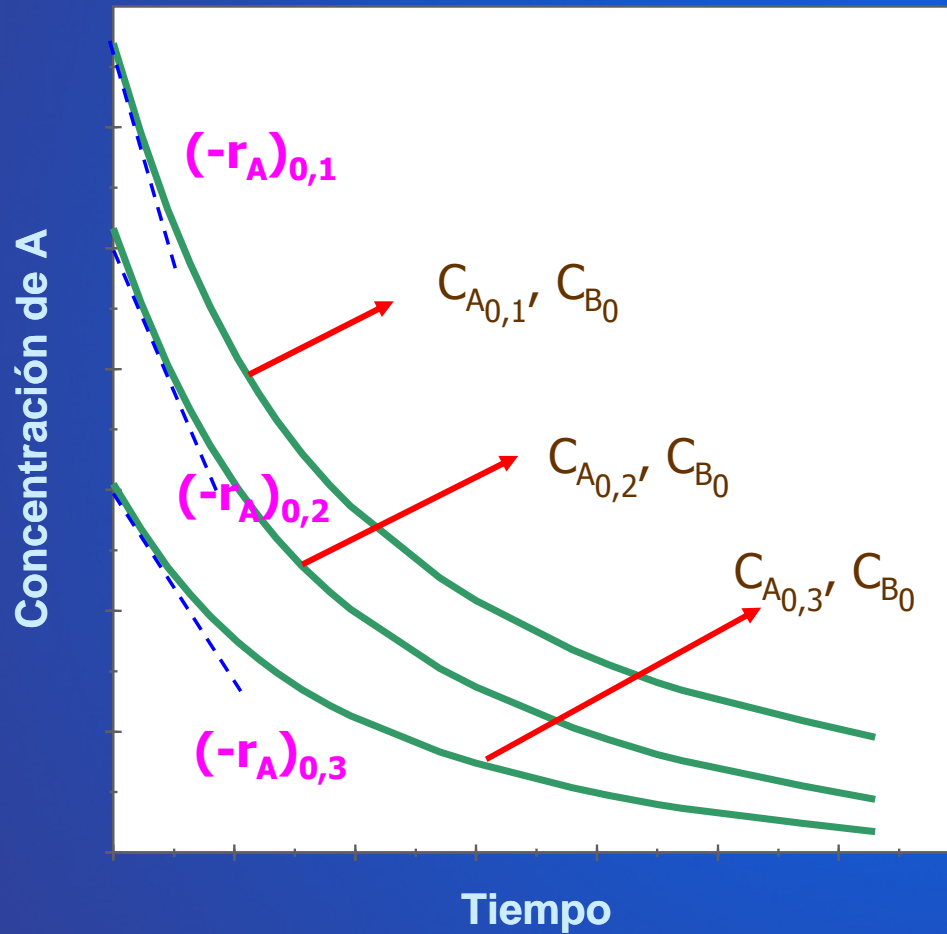
$$\log(-r_A)_0 = \underbrace{\log(k) + n_B \log(C_{B_0})}_{\text{constante}} + n_A \log(C_A)$$

Es una constante ya que C_{B_0} en todos los ensayos es la misma

MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON MÁS DE UN REACTIVO

MÉTODO DE LAS VELOCIDADES INICIALES



MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON MÁS DE UN REACTIVO

EJEMPLO (IV)

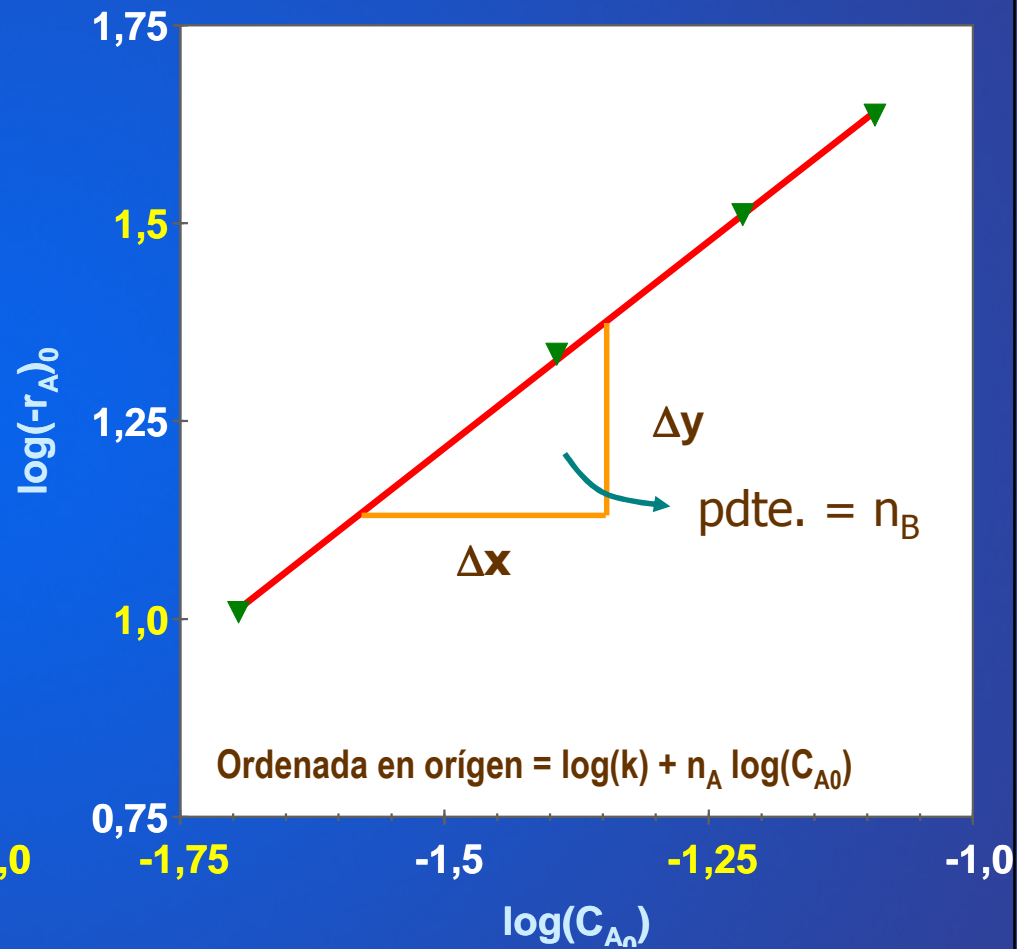
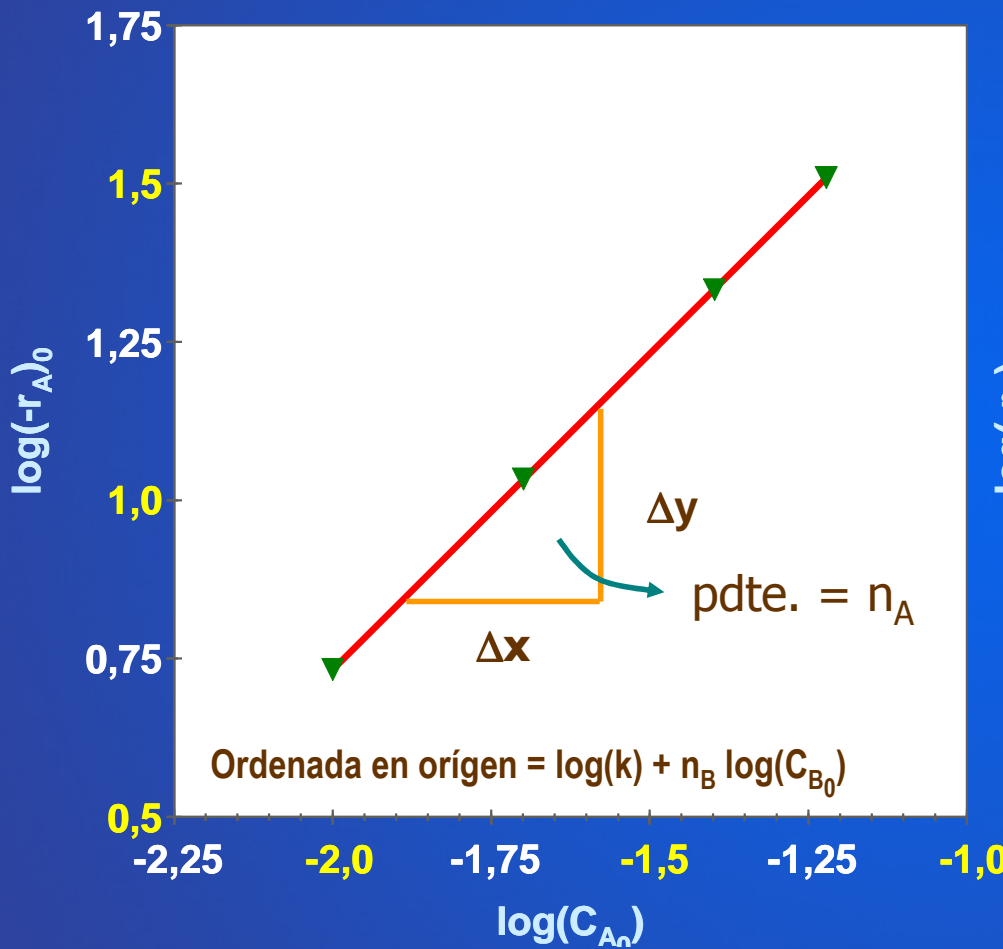
Se ha estudiado la reacción en fase líquida $A + B \rightarrow C + 2D$ en un reactor discontinuo isotérmico. Los datos cinéticos disponibles se muestran en la tabla. Son datos de velocidad inicial obtenidos variando la concentración inicial de un reactivo manteniendo constante la concentración inicial del otro reactivo.

Experimento	C_{A_0} , mol l ⁻¹	C_{B_0} , mol l ⁻¹	$(-r_A)_0 \cdot 10^7$, mol l ⁻¹ s ⁻¹
1	0,01	0,2	5,4
2	0,02	0,2	10,8
3	0,04	0,2	21,5
4	0,06	0,2	32,3
5	0,2	0,0202	10,2
6	0,2	0,0404	21,6
7	0,2	0,0606	32,4
8	0,2	0,0808	43,3

MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON MÁS DE UN REACTIVO

EJEMPLO (IV)



SOLUCIÓN

$$n_A = n_B = 1$$

$$k = 2.84 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS CINÉTICO. REACCIONES REVERSIBLES



$$-r_A = k_1 C_A^{n_A} C_B^{n_B} \dots - k_{-1} C_P^{n_P} C_Q^{n_Q} \dots \quad \text{Esta ecuación no se puede linealizar}$$

La determinación de la ecuación cinética de una reacción reversible (órdenes parciales de reacción de cada reactivo y producto, y constantes cinéticas de la reacción directa e inversa) mediante métodos diferenciales requiere simplificar la ecuación cinética seleccionando unas condiciones experimentales en la que pueda considerarse que **la concentración de productos es prácticamente nula** (se utilizan datos obtenidos a tiempo cero, es decir, el método de las velocidades iniciales)

$$(-r_A)_0 = k_1 C_{A_0}^{n_A} C_{B_0}^{n_B} \dots - k_{-1} C_{P_0}^{n_P} C_{Q_0}^{n_Q} \dots \quad \xrightarrow{C_{P_0} = C_{Q_0} = \dots = 0} \quad (-r_A)_0 = k_1 C_{A_0}^{n_A} C_{B_0}^{n_B} \dots$$

Posteriormente, se aplica el **mismo procedimiento a la reacción inversa**

OBTENCIÓN DE DATOS CINÉTICOS: REACTORES CONTINUOS

Junto al reactor discontinuo existen **otros tipos de reactores** empleados para **obtener datos cinéticos** cuyo tratamiento mediante diferentes métodos de análisis (diferencial o integral) permiten definir la ecuación cinética de una determinada reacción química.

Estos reactores se denominan **reactores continuos**, y presentan como característica general que **operan con una entrada de reactivos y una salida de productos (y parte del reactivo no convertido) ininterrumpidas**.

Se distinguen **dos tipos** fundamentales de reactores continuos:

REACTOR (CONTINUO) DE MEZCLA PERFECTA

REACTOR (CONTINUO) DE FLUJO PISTÓN

La **aplicación de los métodos diferenciales no depende del tipo de reactor empleado**. Sin embargo, **la forma de obtener los datos de velocidad** (que son necesarios para este tipo de métodos) **sí depende del tipo de reactor** (más específicamente del **balance de materia**).

OBTENCIÓN DE DATOS CINÉTICOS: REACTORES CONTINUOS

Del mismo modo que el **tiempo (t)** de reacción es la medida natural del funcionamiento del **reactor discontinuo o intermitente**, el **tiempo espacial** (y su inverso, la **velocidad espacial**) son las medidas apropiadas para medir el funcionamiento de los **reactores continuos** (tanto de mezcla perfecta como de flujo pistón).

$$\tau = \text{tiempo espacial} = [\text{tiempo}]$$

(tiempo necesario para tratar un volumen de alimentación igual al volumen del reactor, medido en determinadas condiciones)

$$1/\tau = \text{velocidad espacial} = [\text{tiempo}]^{-1}$$

(cantidad de alimentación bajo condiciones determinadas que puede tratarse en la unidad de tiempo, medida en volúmenes de reactor)

OBTENCIÓN DE DATOS CINÉTICOS: REACTORES CONTINUOS

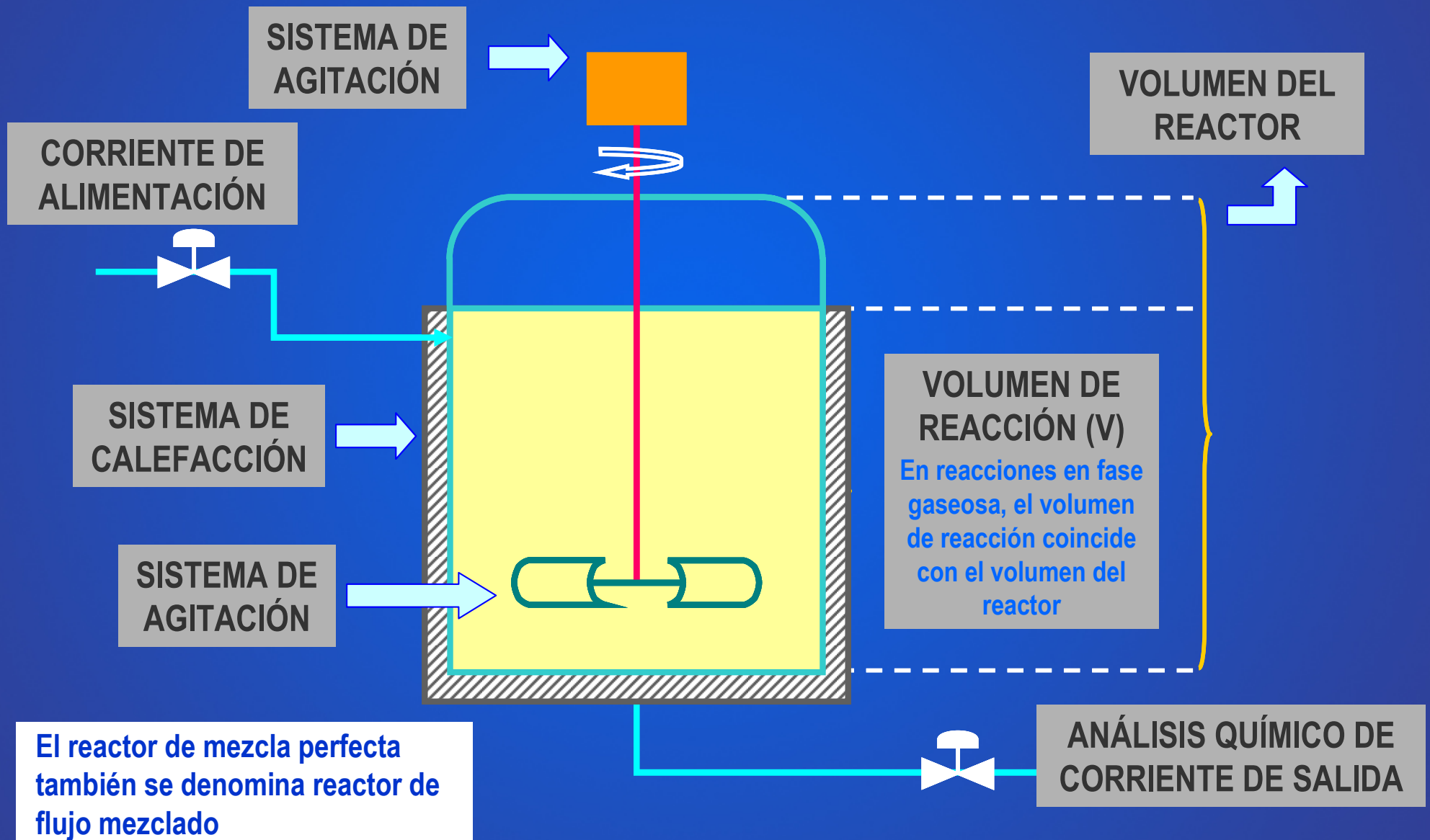
$$\tau = \frac{C_{A_0} V}{F_{A_0}} = \frac{\left(\frac{\text{moles de A a la entrada}}{\text{volumen de alimentación}} \right) (\text{volumen de reactor})}{\left(\frac{\text{moles de A a la entrada}}{\text{tiempo}} \right)} = \frac{V}{Q} = \frac{(\text{volumen del reactor})}{(\text{caudal volumétrico de alimentación})}$$

Una velocidad espacial de 5 h^{-1} significa que el volumen de alimentación que se trata en el reactor cada hora (medido en determinadas condiciones) es igual a cinco veces el volumen del reactor.

Un tiempo espacial de 2 min significa que cada 2 minutos se trata en el reactor un volumen de alimentación (medido en determinadas condiciones) igual al volumen del reactor.

REACTORES CONTINUOS. REACTORES DE MEZCLA PERFECTA

CARACTERÍSTICAS DEL REACTOR DE MEZCLA PERFECTA



REACTORES CONTINUOS. REACTORES DE MEZCLA PERFECTA

CARACTERÍSTICAS DEL REACTOR DE MEZCLA PERFECTA

- Consiste en un **recipiente agitado** en cuyo interior los componentes se encuentran **perfectamente mezclados**
- Las **condiciones** de presión, temperatura y composición son **iguales en cualquier posición del reactor**
- Funciona de forma **continua** (con entrada continua de reactivos y productos, **sin acumulación**)
- La **composición de la mezcla de salida es la misma que la del interior** del reactor
- Opera en **condiciones estacionarias**, es decir, la concentración de reactivos y productos en su interior se mantiene constante con el tiempo

REACTORES CONTINUOS. REACTORES DE MEZCLA PERFECTA

ECUACIÓN DE DISEÑO DEL REACTOR DE MEZCLA PERFECTA

Ecuación de diseño \Rightarrow Balance de materia

Entrada - Salida = Acumulacion + Desaparicion

$$(F_{A_0} - F_A) = (-r_A)V \quad F_{A_0} = \text{caudal molar de A en la corriente de alimentación (moles/unidad de tiempo)}$$

$$\frac{(F_{A_0} - F_A)}{V} = -r_A \quad F_A = \text{caudal molar de A que sale en la corriente de salida (moles/unidad de tiempo)}$$

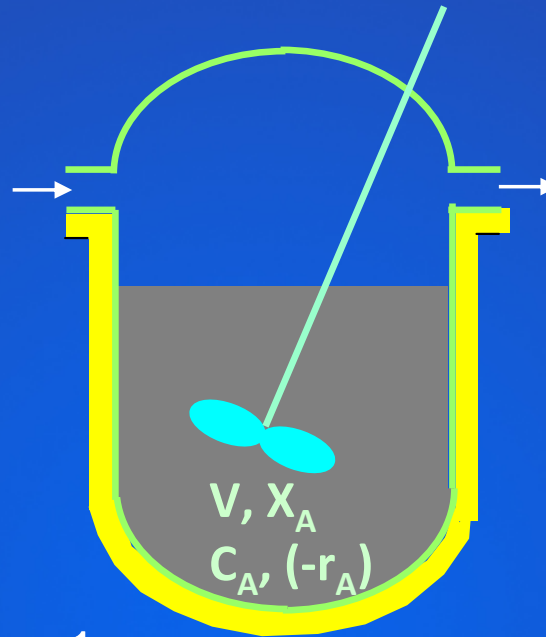
- ✓ De un experimento sólo se obtiene un dato experimental $(-r_A)$ vs C_A
- ✓ Es necesario realizar varios ensayos
- ✓ La variable a modificar es el caudal molar F_{A_0}

$$F_{A_0} \text{ (mol/tiempo)} = C_{A_0} \text{ (mol/volumen)} \cdot Q \text{ (volumen/tiempo)}$$

REACTORES CONTINUOS. REACTORES DE MEZCLA PERFECTA

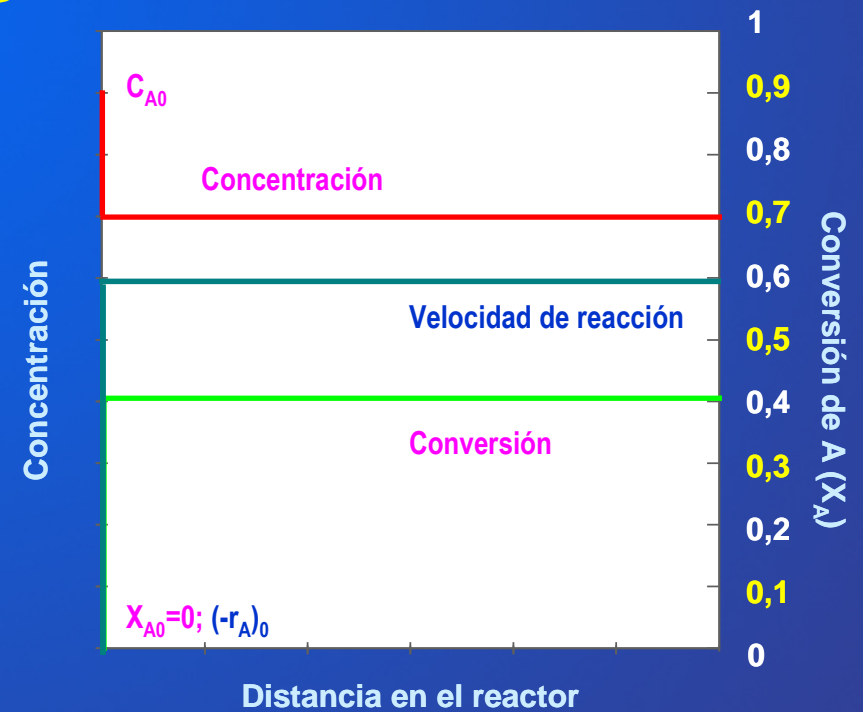
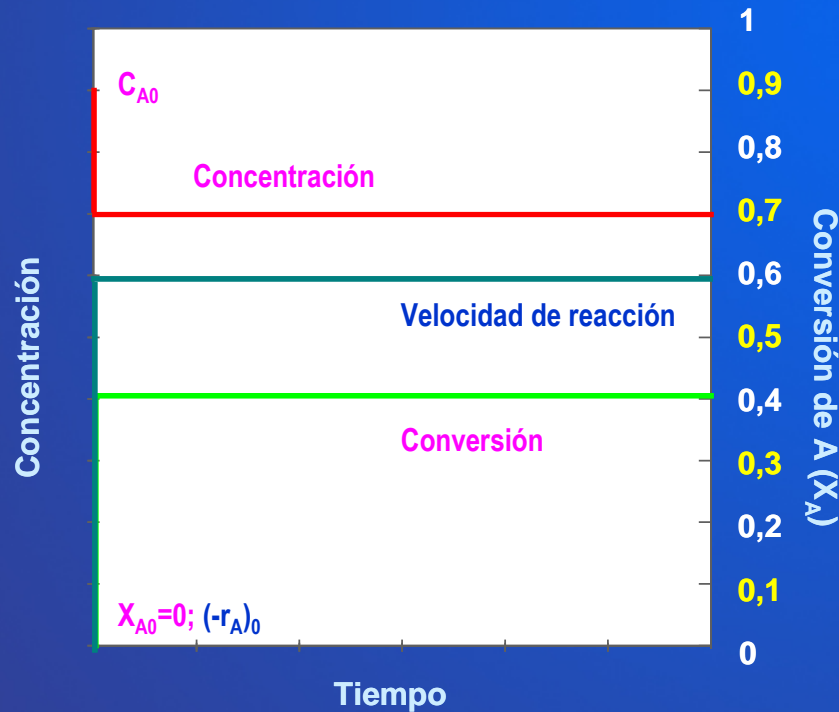
ENTRADA

$$\begin{matrix} C_{A0} \\ X_{A0} = 0 \\ Q_0 \\ F_{A0} \end{matrix}$$



SALIDA

$$\begin{matrix} C_{As} = C_A \\ X_{As} = X_A \\ Q_s \\ (-r_A)_s = (-r_A) \\ F_{As} \end{matrix}$$



REACTORES CONTINUOS. REACTORES DE MEZCLA PERFECTA

- ✓ Para reacciones:
En fase líquida (miscibles) (cambio de densidad despreciable)
En fase gas sin cambio en el número de moles

$$Q_{\text{entrada}} = Q_{\text{salida}} = Q \qquad C_A = C_{A_0} (1 - X_A)$$

$$-r_A = \frac{C_{A_0} - C_A}{V/Q} = C_{A_0} \frac{X_A}{V/Q} = C_{A_0} \frac{X_A}{\tau}$$

- ✓ El término V/Q tiene unidades de tiempo y se llama **tiempo espacial τ**
- ✓ Alterando el valor de esta variable (generalmente modificando el caudal volumétrico) se modifican los valores de C_A y $(-r_A)$
- ✓ Los **datos cinéticos se analizan siempre por métodos diferenciales**

REACTORES CONTINUOS. REACTORES DE MEZCLA PERFECTA



EJEMPLO (V)

Se utiliza un reactor de mezcla perfecta para determinar la cinética de una reacción cuya estequiometría es $A \rightarrow R$. Con este propósito se ha medido la concentración de A a la salida de un reactor de 1 litro alimentado por diversos caudales volumétricos con una concentración inicial de A de 100 mol l^{-1} . Determinar la ecuación cinética que se ajuste a los datos obtenidos.

Experimento	Q, l min ⁻¹	C _{A,salida} , mol l ⁻¹
1	0,5	25
2	0,7	30
3	2	50
4	10	80



REACTORES CONTINUOS. REACTORES DE MEZCLA PERFECTA

EJEMPLO (V)

$$-r_A = \frac{C_{A_0} - C_A}{V/Q}$$

Experimento	$(-r_A)$, mol l ⁻¹ min ⁻¹	log(C _A)	log(-r _A)
1	25	3,219	3,624
2	30	3,401	3,892
3	50	3,912	4,605
4	80	4,382	5,298

REACTORES CONTINUOS. REACTORES DE MEZCLA PERFECTA

EJEMPLO (V)

$$\log(-r_A) = \log(k) + n \log(C_A)$$

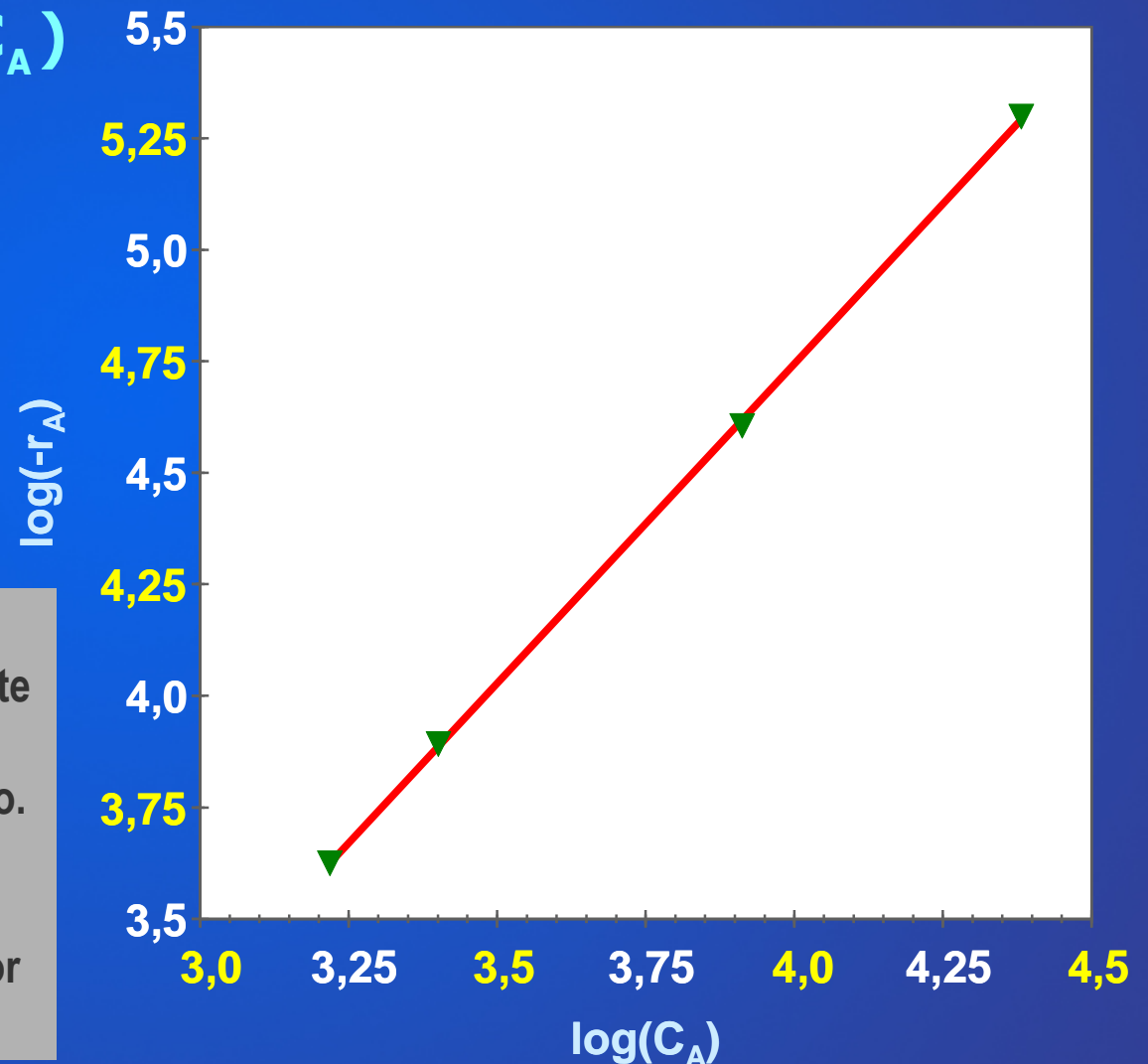
SOLUCIÓN

$$\text{pdte.} = \text{orden} = 1,43 \sim 1,5$$

$$\text{o.o.} = \log(k) = -0,990$$

$$k = 0,372 \text{ mol}^{-0,5} \text{ l}^{0,5} \text{ min}^{-1}$$

Como se ha indicado anteriormente, la aplicación del método diferencial mediante regresión lineal es idéntica independientemente del reactor empleado. La diferencia estriba en el cálculo de los datos de velocidad necesarios ya que su determinación depende del tipo de reactor utilizado.



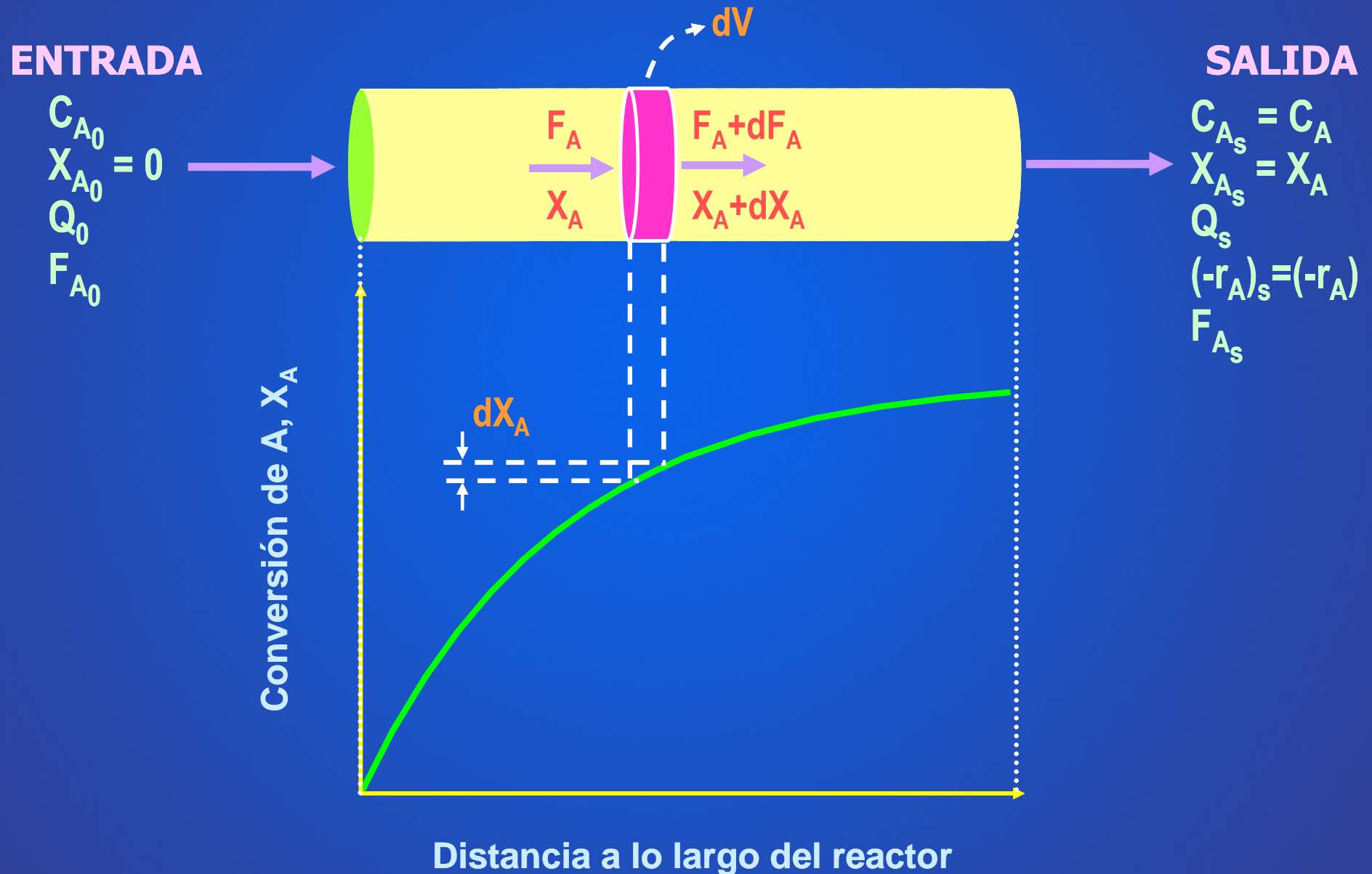
REACTORES CONTINUOS. REACTORES DE FLUJO PISTÓN

CARACTERÍSTICAS DEL REACTOR DE FLUJO PISTÓN

- Consiste en un **tubo** con entrada continua de reactivos y productos (**opera en continuo, sin acumulación**)
- A medida que avanzan los reactivos por el interior del reactor, se va produciendo la reacción
- Opera en **condiciones estacionarias** (la concentración de reactivos y productos, así como la presión y la temperatura, no cambian con el tiempo en cada punto del reactor)
- Idealmente se supone que en cada posición longitudinal del reactor **las propiedades del sistema no dependen de la posición radial**
- Todos los elementos de fluido avanzan por el reactor con velocidad uniforme (**no se produce mezcla axial, el fluido avanza en bloque**)
- **Condición de flujo pistón:** El tiempo de residencia en el reactor es el mismo para todos los elementos del fluido

REACTORES CONTINUOS. REACTORES DE FLUJO PISTÓN

CARACTERÍSTICAS DEL REACTOR DE FLUJO PISTÓN



REACTORES CONTINUOS. REACTORES DE FLUJO PISTÓN

ECUACIÓN DE DISEÑO DEL REACTOR DE FLUJO PISTÓN

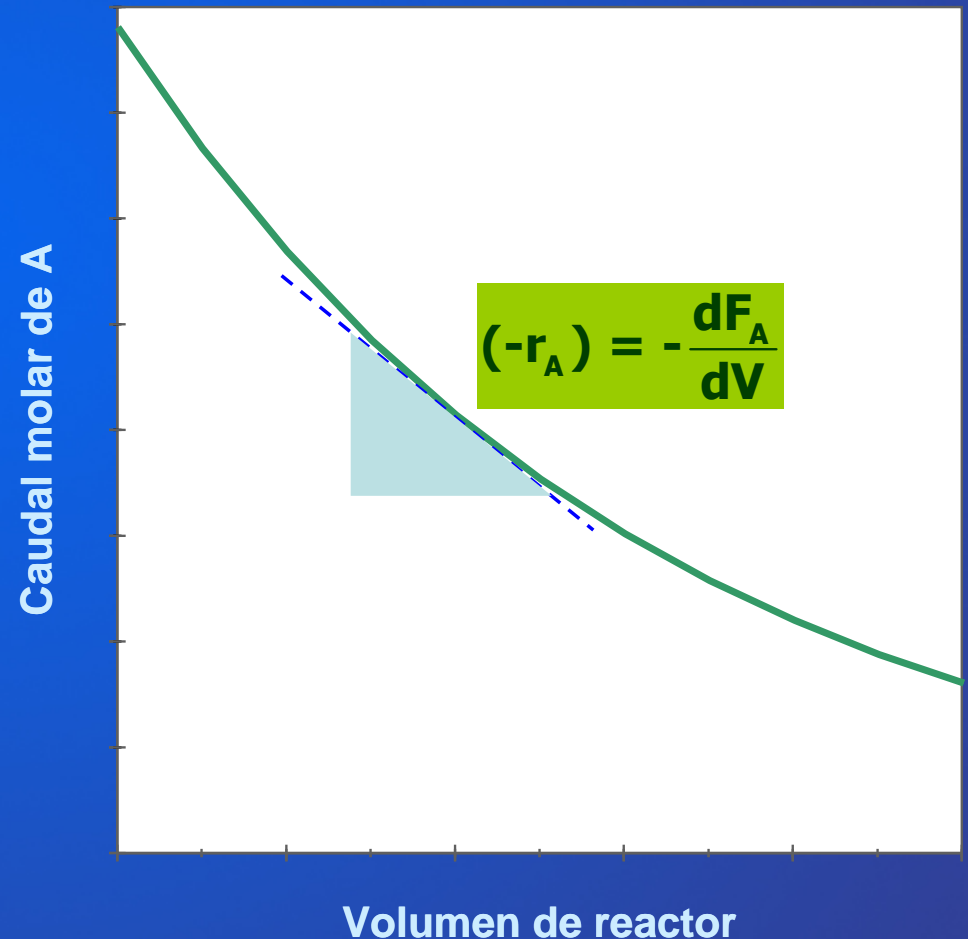
Ecuación de diseño \Rightarrow Balance de materia (forma diferencial)

Entrada - Salida = Acumulacion + Desaparicion

$$-dF_A = (-r_A)dV$$

$$-r_A = -\frac{dF_A}{dV}$$

La velocidad de reacción va cambiando con la posición en el reactor a medida que se modifica el caudal molar de A



REACTORES CONTINUOS. REACTORES DE FLUJO PISTÓN

ECUACIÓN DE DISEÑO DEL REACTOR DE FLUJO PISTÓN

Se dice que el reactor de lecho fijo opera en condiciones integrales (reactor integral) cuando $X_A \geq 0,1$ (10%)

$$-r_A = -\frac{dF_A}{dV} \quad \xrightarrow{Q_{\text{entrada}} = Q_{\text{salida}} = Q} \quad dF_A = QdC_A$$

R. Fase líquida
R. Fase gas $\Delta n=0$

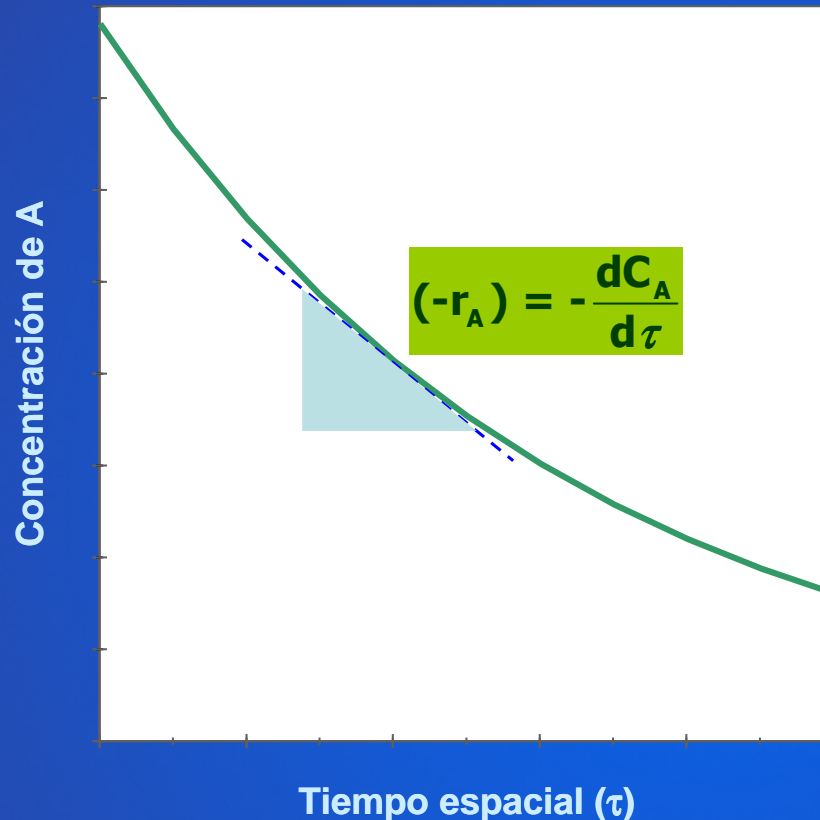
$$C_A = C_{A_0}(1 - X_A)$$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{d(V/Q)} = -\frac{dC_A}{d\tau} = C_{A_0} \frac{dX_A}{d\tau}$$

- ✓ Se obtiene un único punto experimental (C_A vs τ) por cada ensayo
- ✓ La variable independiente, el tiempo espacial, se varía modificando el caudal de entrada para cada experimento
- ✓ La velocidad de reacción debe determinarse por derivación a partir de las curvas concentración-tiempo espacial
- ✓ Los datos cinéticos se analizan por métodos diferenciales e integrales

REACTORES CONTINUOS. REACTORES DE FLUJO PISTÓN

ECUACIÓN DE DISEÑO DEL REACTOR DE FLUJO PISTÓN



Como regla nemotécnica, nótese la similitudes existentes en la forma de cálculo de la velocidad de reacción entre el reactor discontinuo y el reactor continuo de flujo pistón.

R. Discontinuo $(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt}$

R. Flujo pistón $(-r_A) = -\frac{dC_A}{d\tau}$

Se dice que el reactor de lecho fijo opera en condiciones diferenciales (reactor diferencial) cuando $X_A \leq 0,1$ (10%)

Si $X_A \leq 10\%$ $\Rightarrow C_{A_{entrada}} \cong C_{A_{salida}} \Rightarrow (-r_A) = cte$

$(F_{A_0} - F_A) = (-r_A)V$ $Q = cte$ $-r_A = C_{A_0} \frac{X_A}{\tau}$

REACTORES CONTINUOS. REACTORES DE FLUJO PISTÓN



EJEMPLO (VI)

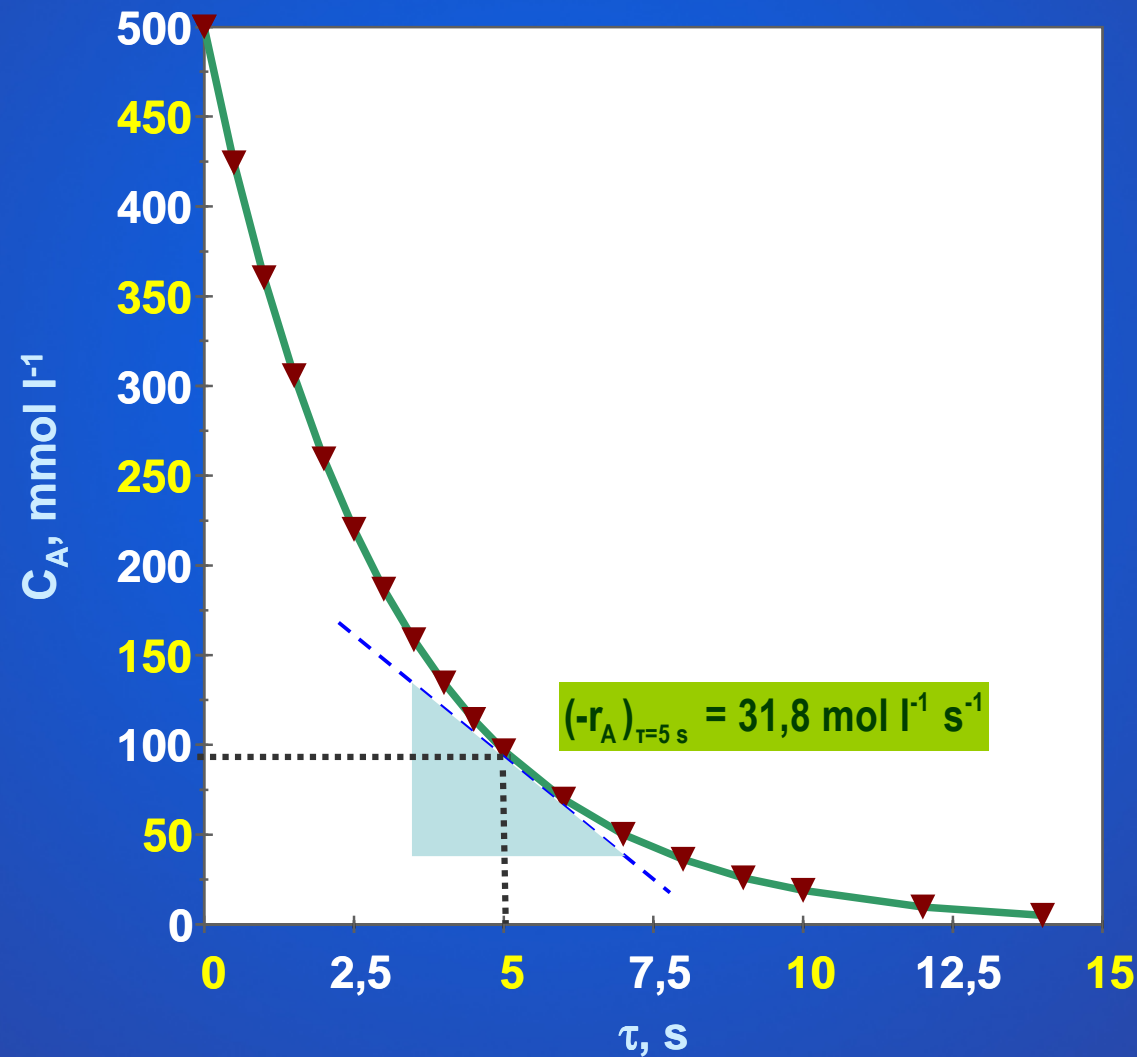
El reactivo gaseoso A con una concentración de 500 mmol l^{-1} entra en un reactor de flujo pistón ($V=10 \text{ l}$) donde ocurre la reacción $A \rightarrow R$ isotérmicamente. Se han obtenido los siguientes datos a distintos caudales volumétricos Q (C_A a la entrada del reactor es 500 mmol l^{-1} para todos los ensayos). A partir de los datos incluidos en la tabla determine la ecuación cinética de la reacción.

τ , min	C_A , mol l ⁻¹	τ , min	C_A , mol l ⁻¹	τ , min	C_A , mol l ⁻¹
0,5	424,3	4	134,5	10	18,8
1	360,1	4,5	114,1	12	9,7
1,5	305,6	5	96,8	14	5,0
2	259,3	6	69,7		
2,5	220,1	7	50,2		
3	186,7	8	36,2		
3,5	158,5	9	26,0		



REACTORES CONTINUOS. REACTORES DE FLUJO PISTÓN

EJEMPLO (VI)



REACTORES CONTINUOS. REACTORES DE FLUJO PISTÓN



EJEMPLO (VI)

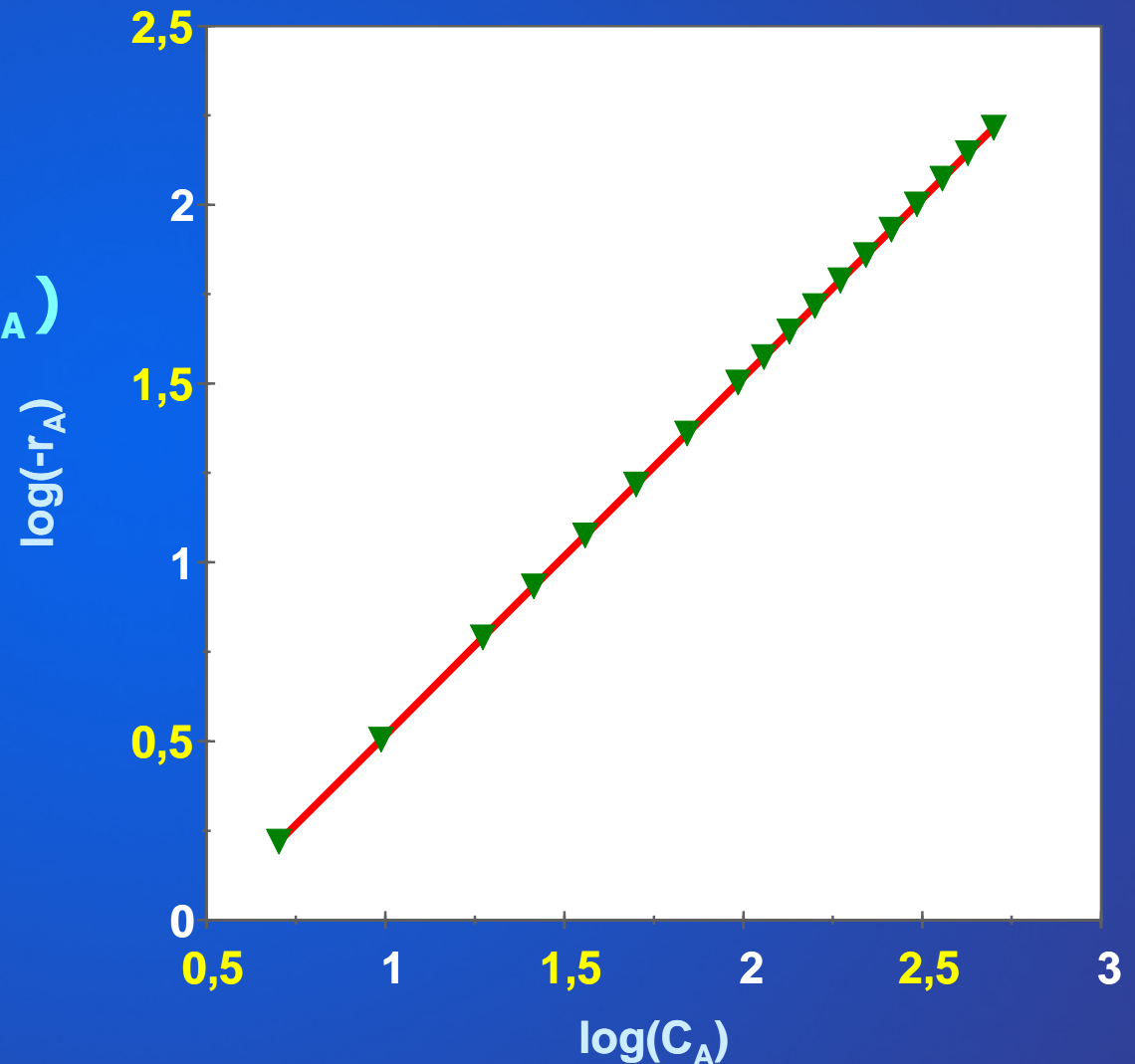
$$\log(-r_A) = \log(k) + n \log(C_A)$$

SOLUCIÓN

pdte. = orden = 0,99 ~ 1

o.o. = $\log(k) = -0,484$

$k = 0,328 \text{ min}^{-1}$



CONSIDERACIONES FINALES

Como se ha indicado a lo largo del tema, los métodos diferenciales de análisis cinético requieren la obtención de datos de velocidad de reacción. Si bien la aplicación de la metodología no depende del tipo de reactor empleado, la deducción de los datos de velocidad de reacción depende del tipo de reactor empleado (discontinuo o continuo, y entre éstos, de mezcla perfecta o de flujo pistón).

Independientemente del reactor utilizado, la calidad (o fiabilidad) de los resultados obtenidos tras aplicar los métodos diferenciales a un conjunto de datos cinéticos de una reacción determinada será función del número de datos experimentales disponibles.

En otras palabras, ya que la determinación de los datos de velocidad se realiza a partir de la curva C_A vs t (reactor discontinuo) o la curva C_A vs τ (reactor de flujo pistón), es necesario disponer de una curva bien definida (con numerosos datos experimentales). Sólo en estas condiciones el error cometido al calcular las velocidades de reacción será reducido, y por tanto, de mayor calidad serán los resultados obtenidos (órdenes de reacción y constante cinética).

CONSIDERACIONES FINALES

Desafortunadamente, en ocasiones no se dispone de la cantidad de datos experimentales como requeriría el análisis diferencial. Esto hace que el empleo de esta metodología esté limitada y desfavorecida frente a otro tipo de metodología de análisis cinético como la integral.

De hecho en el tema siguiente se mostrará que los mismos datos cinéticos de partida pueden ser tratados con ambas metodologías, conduciendo, en principio, a los mismos resultados cinéticos.

Nótese que únicamente en el caso de los reactores continuos de mezcla perfecta (también para los reactores de flujo pistón en régimen diferencial), el uso del análisis diferencial es estrictamente necesario (estos datos no pueden ser tratados mediante métodos de análisis integrales).

Finalmente, se debe indicar que en el tema siguiente se analizarán casos más complejos de análisis cinético, en los que por ejemplo, la reacción de estudio sea en fase gaseosa pero exista un cambio en el número de moles durante la reacción, o bien se utilice un reactor discontinuo pero de volumen variable.

TEMA 3. MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS DE DATOS CINÉTICOS