

TEMA 4. MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS DE DATOS CINÉTICOS

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**

MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS CINÉTICO

La aplicación de los **métodos integrales** se basa en la **integración de la ecuación cinética en su forma diferencial**

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

Es necesario incluir en esta ecuación **el balance de materia del reactor** que se ha empleado para la obtención de los datos cinéticos

Se analizará la aplicación de los métodos integrales a:

datos experimentales obtenidos en **reactores discontinuos**

datos experimentales obtenidos en **reactores continuos**

El sistema más común para la obtención de datos experimentales es el **REACTOR DISCONTINUO de VOLUMEN CONSTANTE**

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

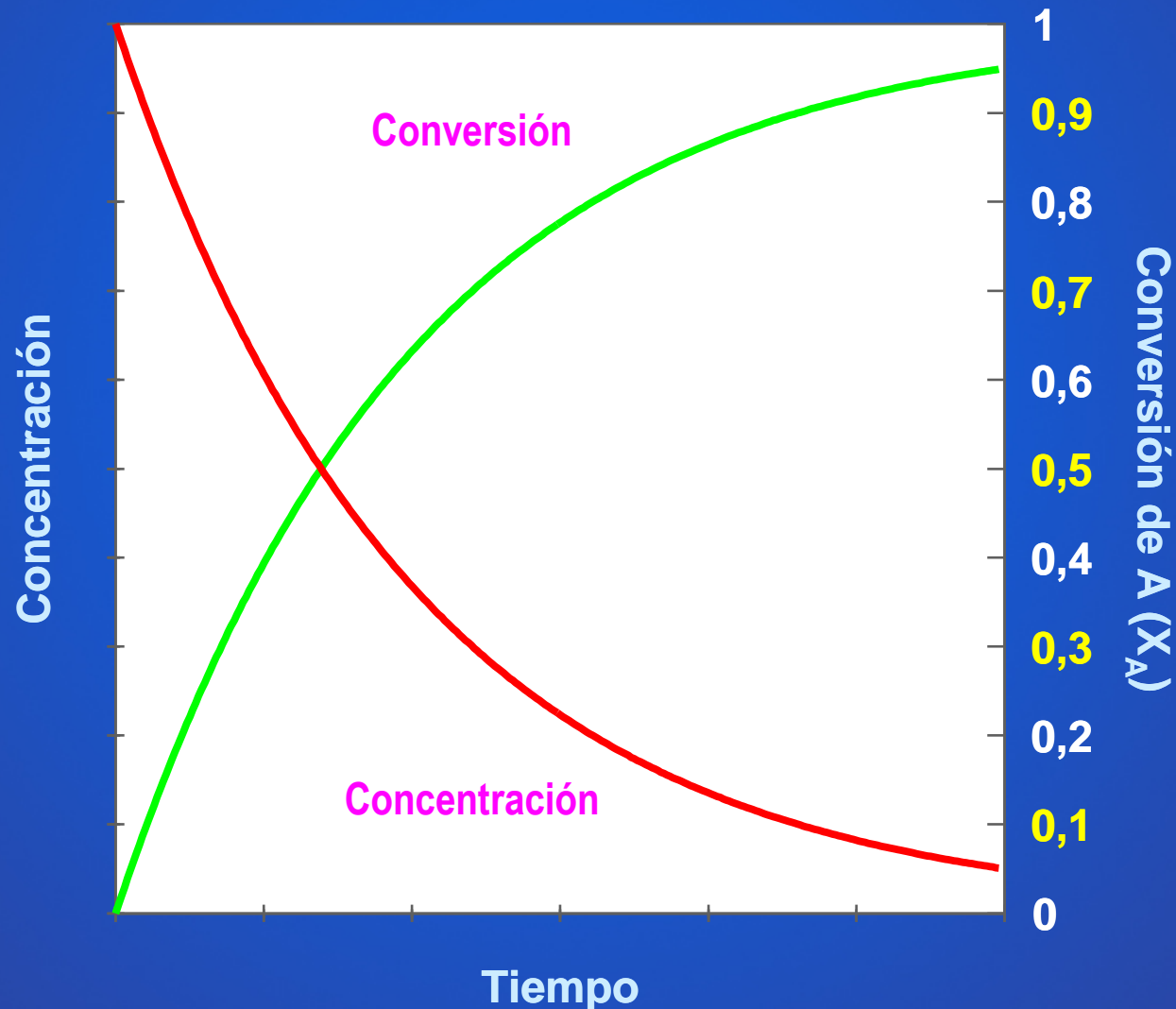
El **volumen de la mezcla de reacción** si la reacción tiene lugar en la fase líquida (la variación de densidad es despreciable)

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

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

OBTENCIÓN DE DATOS CINÉTICOS: REACTOR DISCONTINUO

EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN CON EL TIEMPO EN UN REACTOR DISCONTINUO



MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS CINÉTICO

El estudio cinético por **métodos integrales** requiere conocer **datos de variación de la concentración con el avance de la reacción** (no es necesario calcular datos de velocidad de reacción)

Los datos cinéticos 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 INTEGRALES DE ANÁLISIS CINÉTICO

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

- Para la integración de esta ecuación es necesario **suponer los órdenes parciales de reacción** (0, 1/2, 1, 3/2, 2)
- Las **ecuaciones integradas obtenidas** se expresan en función de la **concentración** (o de la conversión), y el **tiempo** aparece como variable independiente
- Es a estas ecuaciones integradas a las que **se ajustan los datos cinéticos experimentales**

Tipos de métodos integrales

Método de regresión lineal

Método de los tiempos de vida fraccional

Métodos de regresión no lineales



la constante cinética
los ordenes de reacción

En el caso de los métodos de regresión lineal y tiempos de vida fraccional la calidad del ajuste viene determinado por r^2 (coeficiente de determinación)

MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON UN ÚNICO REACTIVO



R. irreversible

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n$$

MÉTODO DE REGRESIÓN LINEAL

Integración y linealización de la ecuación cinética (con una previa suposición del orden de reacción), y el ajuste de los datos a la misma

REACCIONES DE PRIMER ORDEN

$$\ln \frac{C_{A_0}}{C_A} = kt \quad // \quad \ln C_A = \ln C_{A_0} - kt$$

Ecuación linealizada (para $n=0$)

Ecuación linealizada (para $n=2$)

REACCIONES DE ORDEN n ($n \neq 1$)

$$C_A^{1-n} = C_{A_0}^{1-n} + (n-1)kt$$

$$C_A = C_{A_0} - kt$$

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A_0}} + kt$$

MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

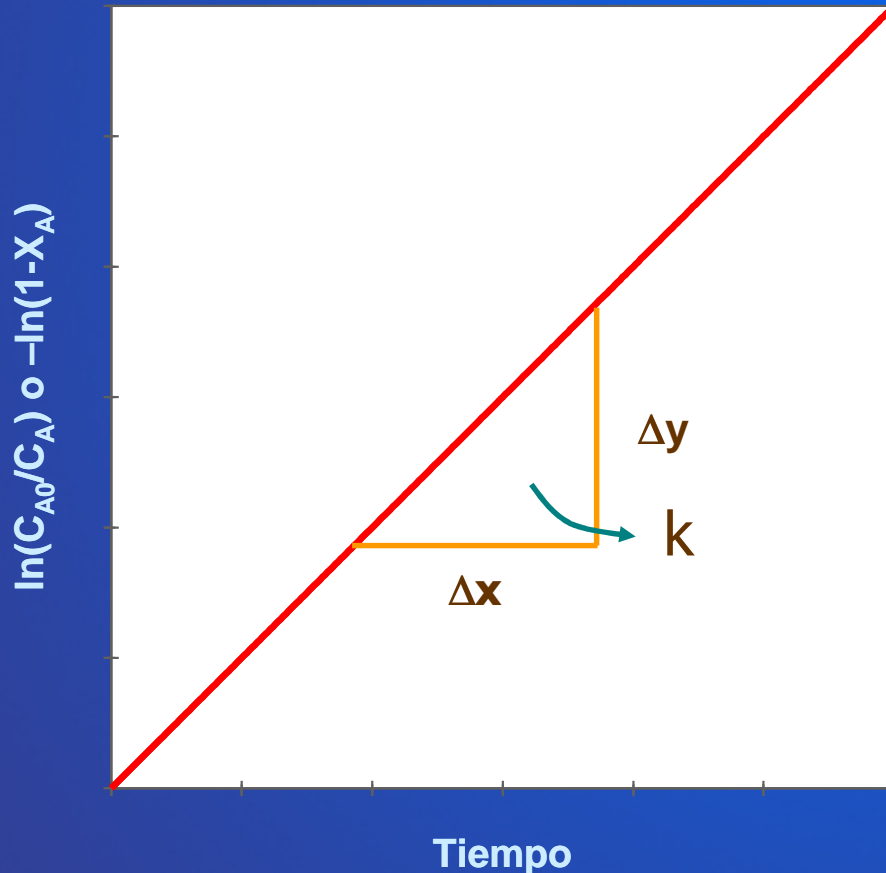
REACCIONES CON UN ÚNICO REACTIVO



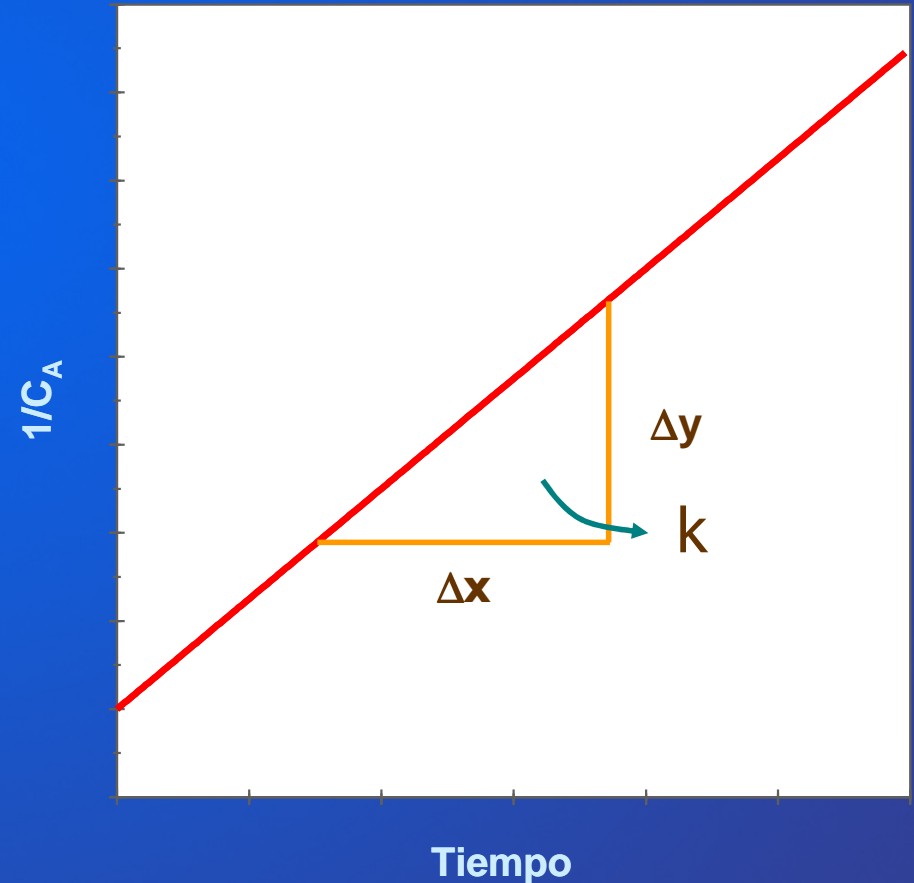
R. irreversible

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n$$

ORDEN 1 $\ln(C_{A_0}/C_A) = kt$

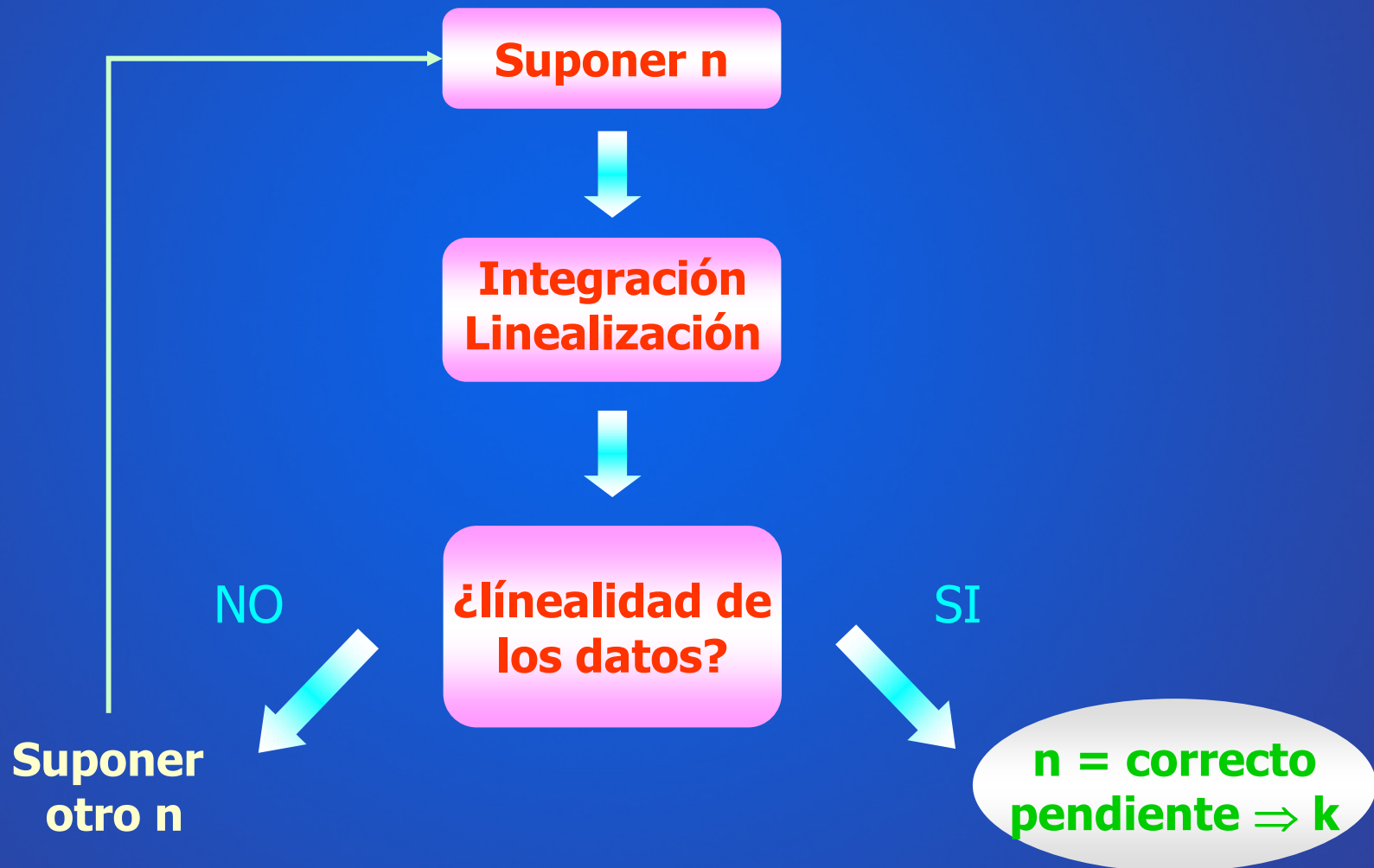


ORDEN 2 $1/C_A = 1/C_{A_0} + kt$



MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS CINÉTICO. REACCIONES CON UN ÚNICO REACTIVO

MÉTODO DE REGRESIÓN LINEAL



MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON UN ÚNICO REACTIVO

EJEMPLO (I)

Un reactivo gaseoso A se descompone a 320 °C según la siguiente reacción: $A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$. La reacción transcurre en un reactor discontinuo de volumen constante y su seguimiento se efectúa midiendo la presión total del sistema a diferentes tiempos. A partir de los datos recogidos en la tabla, determinar la ecuación cinética de la reacción.

t, min	0	10	25	50	60	73	90	120
P, mmHg	760	890	1018	1145	1180	1221	1253	1301

MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON UN ÚNICO REACTIVO

EJEMPLO (I)


En las reacciones en fase gas es muy común expresar la ecuación cinética en función de la presión de los reactivos (en vez de la concentración). En este caso, los datos del problema son datos de presión total (suma de la presiones de reactivos y productos) a un determinado tiempo. Por tanto, primeramente estos deben ser transformados a datos de presión de A a partir de la estequiometría de la reacción.

	A	→	B	C	
t=0	P_{A0}		---	---	$P_{T0} = P_{A0}$
t=t	P_A		$(P_{A0} - P_A)$	$(P_{A0} - P_A)$	$P_T(t) = 2P_{A0} - P_A$
t=∞	---		P_{A0}	P_{A0}	$P_T(X_A = 1, t = \infty) = 2P_{A0}$

MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON UN ÚNICO REACTIVO

EJEMPLO (I)

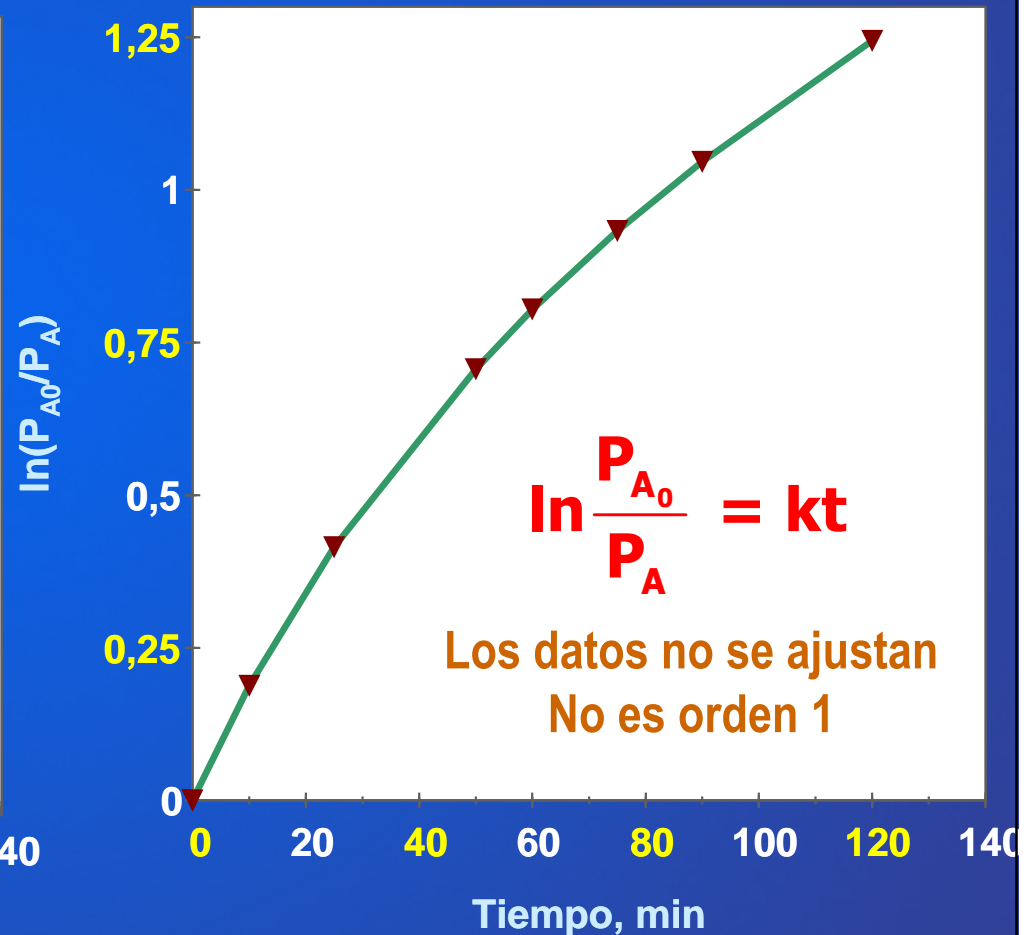
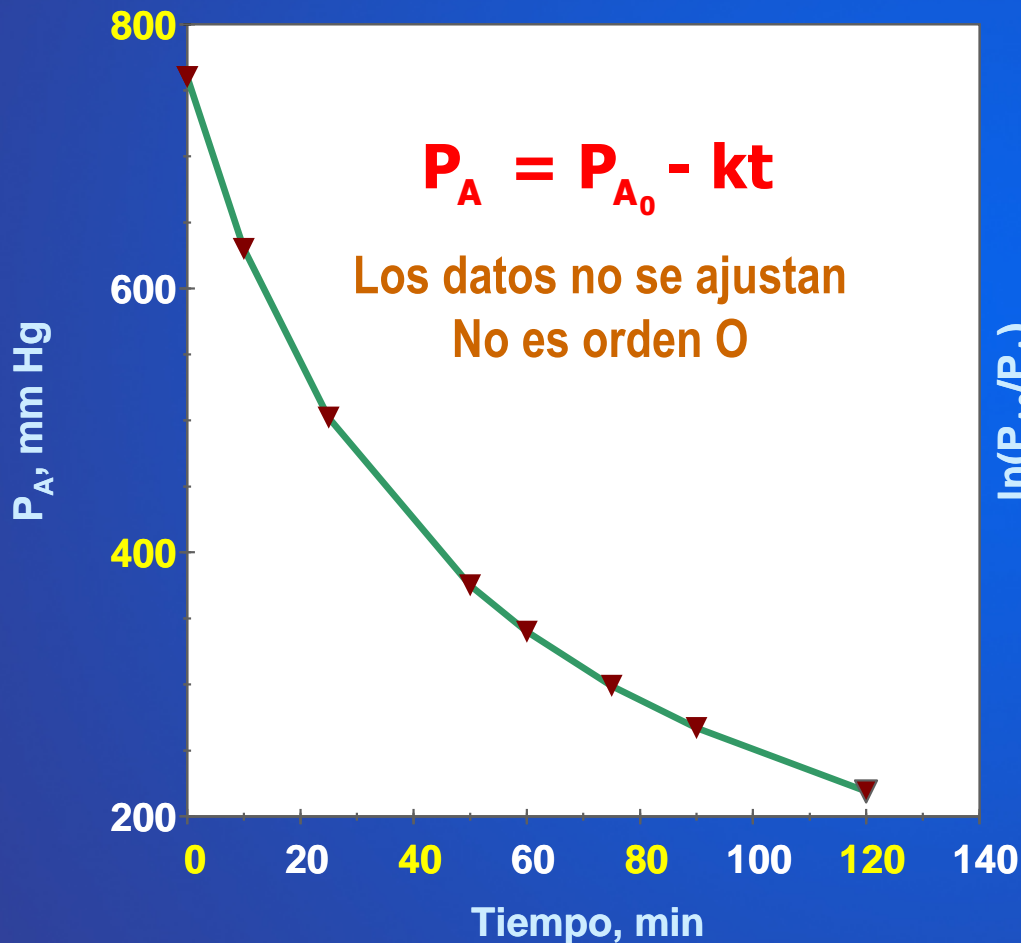


$t, \text{ min}$	$P_T, \text{ mm Hg}$	$P_A, \text{ mmHg}$	$\ln(P_{A0}/P_A)$	$1/P_A \cdot 10^3, \text{ mm Hg}^{-1}$
0	760	760	0	1,316
10	890	630	0,1876	1,587
25	1018	502	0,4147	1,992
50	1145	375	0,7064	2,667
60	1180	340	0,8044	2,941
75	1221	299	0,9329	3,344
90	1253	267	1,0461	3,745
120	1301	219	1,2442	4,566

MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON UN ÚNICO REACTIVO

EJEMPLO (I)



MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON UN ÚNICO REACTIVO

EJEMPLO (I)

$$\frac{1}{P_A} = \frac{1}{P_{A_0}} + kt$$

SOLUCIÓN

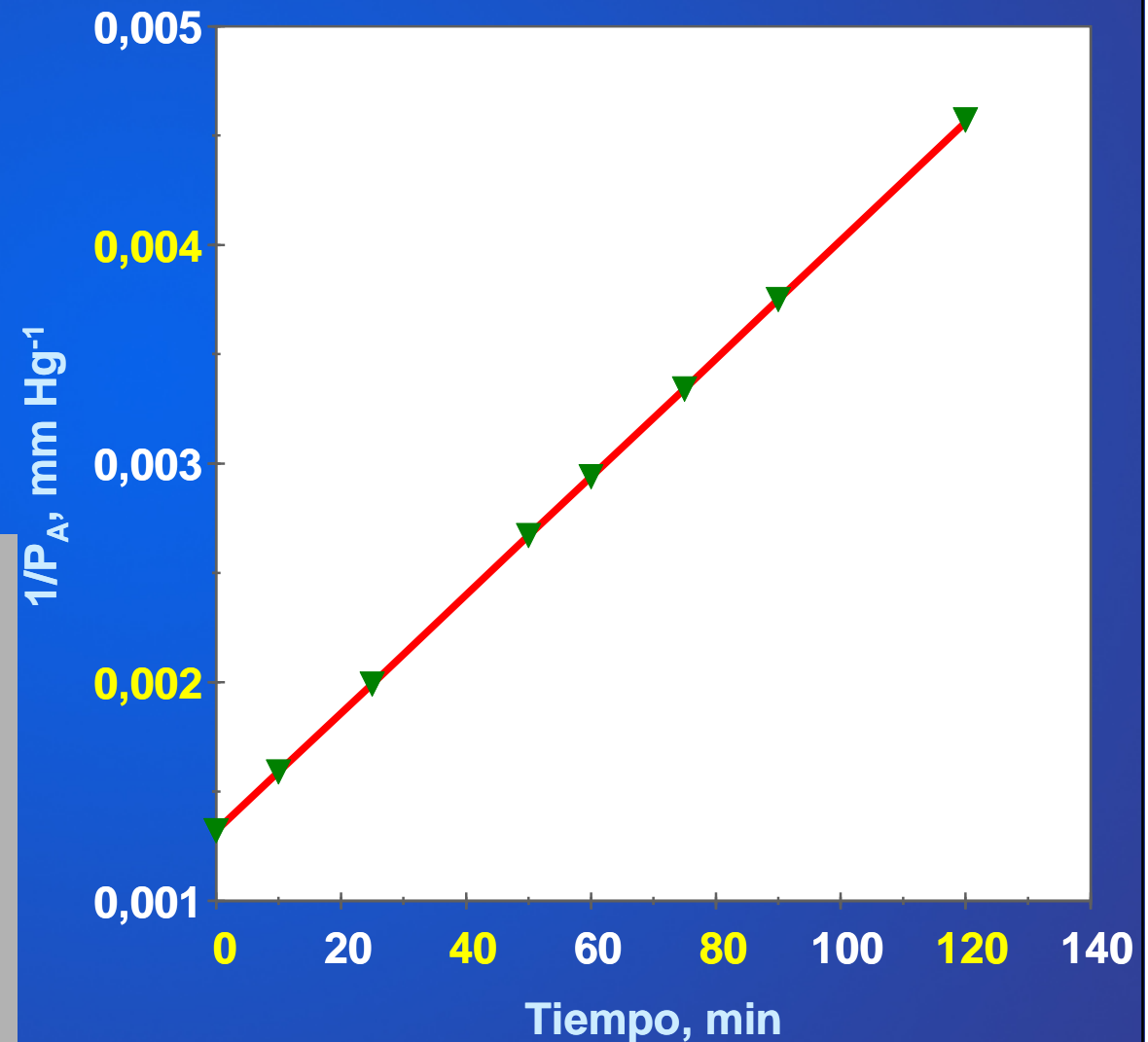
orden = 2

pdte. = $k = 2,71 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg}^{-1} \text{ min}^{-1}$

Los datos cinéticos se ajustan a la forma integrada y linealizada de la ecuación de segundo orden.

De la pendiente de dicha recta se calcula la constante cinética de la reacción.

NOTA: se recomienda resolver el ejemplo (I) del Tema 3 mediante métodos integrales para así comprobar que los resultados son similares (orden 1, $k = 3,13 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)



MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON UN ÚNICO REACTIVO

MÉTODO DE LOS TIEMPOS DE VIDA FRACCIONAL

TIEMPO DE VIDA FRACCIONAL (T_f)

El tiempo necesario para que se alcance una determinada conversión del reactivo limitante

tiempo de vida media ($T_{1/2}$)

El tiempo que tarda la concentración del reactivo en reducirse a la mitad ($X_A=50\%$)

REACCIONES DE PRIMER ORDEN

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$T_f = \frac{-\ln(1 - X_A)}{k}$$

REACCIONES DE ORDEN n ($n \neq 1$)

$$T_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{kC_{A_0}^{n-1}(n-1)}$$

$$T_f = \frac{(1 - X_A)^{1-n} - 1}{kC_{A_0}^{n-1}(n-1)}$$

MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS CINÉTICO. REACCIONES CON UN ÚNICO REACTIVO MÉTODO DE LOS TIEMPOS DE VIDA FRACCIONAL

Estas ecuaciones pueden aplicarse empleando dos procedimientos

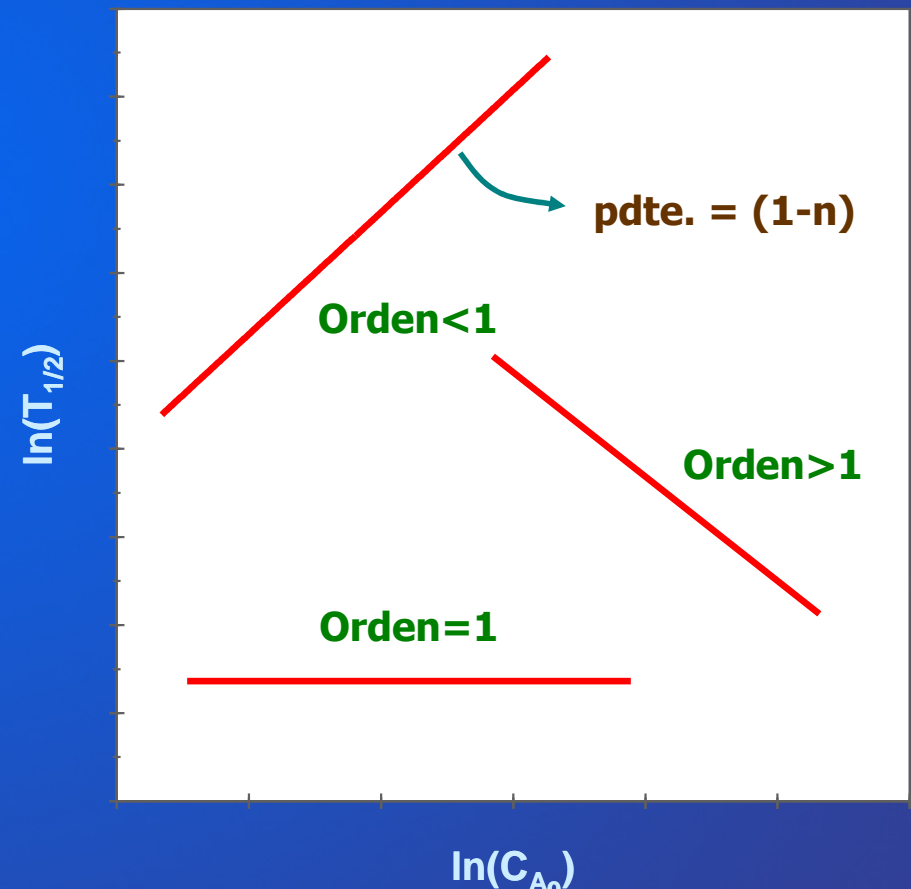
1º PROCEDIMIENTO \Rightarrow linealizar las ecuaciones y reagrupar

$$\ln T_{1/2} = \ln \left(\frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} \right) + (1-n) \ln C_{A_0}$$

$$\ln T_f = \ln \left(\frac{(1 - X_A)^{1-n} - 1}{k(n-1)} \right) + (1-n) \ln C_{A_0}$$

Cálculo de n a partir de $T_{1/2}$ (o T_f)
para distintos valores de C_{A_0}
(el método requiere varios ensayos)

Si $n=1 \Rightarrow T_f \neq T_f(C_{A_0})$



MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON UN ÚNICO REACTIVO

MÉTODO DE LOS TIEMPOS DE VIDA FRACCIONAL

2º PROCEDIMIENTO

⇒ El cociente entre dos tipos de vida fraccional determinados para una reacción dada es un valor constante que sólo depende del orden de reacción

El método requiere datos de un único experimento

REACCIONES DE PRIMER ORDEN

$$\frac{T_{f_1}}{T_{f_2}} = \frac{\ln(1 - X_{A_1})}{\ln(1 - X_{A_2})}$$

REACCIONES DE ORDEN n ($n \neq 1$)

$$\frac{T_{f_1}}{T_{f_2}} = \frac{(1 - X_{A_1})^{(1-n)} - 1}{(1 - X_{A_2})^{(1-n)} - 1}$$

Relación entre tiempos de vida fraccional para órdenes de reacción sencillos

Cociente	$n=0$	$n=1$	$n=2$
$T_{0,5}/T_{0,75}$	0,667	0,500	0,333
$T_{0,25}/T_{0,50}$	0,500	0,415	0,333
$T_{0,25}/T_{0,75}$	0,333	0,208	0,111

MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON UN ÚNICO REACTIVO

EJEMPLO (II)

La reacción irreversible en fase gas $A \rightarrow B + 2C$ se lleva a cabo en un reactor discontinuo de volumen constante a 100 °C. Determine el orden de reacción y la constante cinética a partir de los datos proporcionados en la siguiente tabla.

Experimento	C_{A_0} , mol l ⁻¹	$T_{1/2}$, min
1	0,01	9,8
2	0,0133	7,7
3	0,025	4,1
4	0,05	1,96
5	0,075	1,3

MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON UN ÚNICO REACTIVO

EJEMPLO (II)

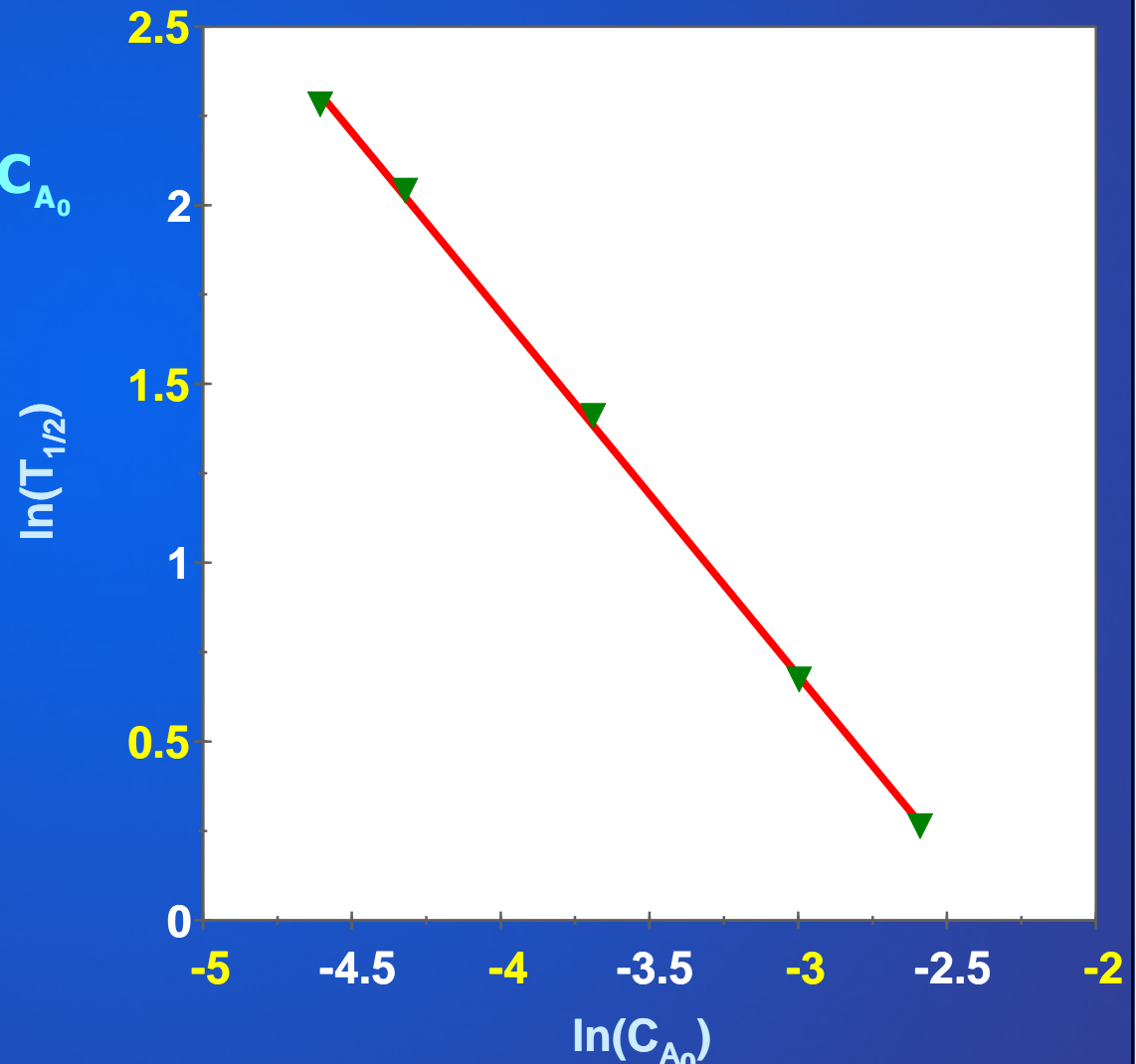
$$\ln T_{1/2} = \ln \left(\frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} \right) + (1-n) \ln C_{A_0}$$

SOLUCIÓN

$$\text{pdte.} = (1-n) = -1; n=2$$

$$\text{o.o.} = -2,353$$

$$k = 10,52 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$



REACCIONES CON UN ÚNICO REACTIVO

MÉTODO DE REGRESIÓN NO LINEAL

Encontrar los parámetros k y n que mejor describan los datos de C_A frente al tiempo (curvas integradas no linealizadas), mediante técnicas de regresión no lineal

$$C_A = C_{A_0} - kt \quad n = 0$$

$$C_A = C_{A_0} \exp(-kt) \quad n = 1$$

$$C_A = \frac{C_{A_0}}{1 + kC_{A_0}t} \quad n = 2$$

Las técnicas de regresión no lineal son complicadas y requieren el empleo de programas informáticos de cálculo

Se requiere la introducción de valores iniciales aproximados (obtenidos a partir de una regresión lineal) a los parámetros a obtener

Estas técnicas se aplican para optimar los valores de los parámetros (consideraciones estadísticas sobre distribución de errores)

MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON MÁS DE UN REACTIVO



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

R. irreversible

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

$$C_B = C_{B_0} - \frac{b}{a}(C_{A_0} - C_A)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^{n_A} \left[C_{B_0} - \frac{b}{a}(C_{A_0} - C_A) \right]^{n_B} \times \left[C_{C_0} - \frac{c}{a}(C_{A_0} - C_A) \right]^{n_C} \dots$$

EJEMPLO



$$n_A = n_B = 1$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \left[C_{B_0} - (C_{A_0} - C_A) \right]$$

$$\frac{1}{(C_{B_0} - C_{A_0})} \ln \frac{C_A C_{B_0}}{C_{A_0} \left[C_A + (C_{B_0} - C_{A_0}) \right]} = -kt$$

MÉTODOS INTEGRALES 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

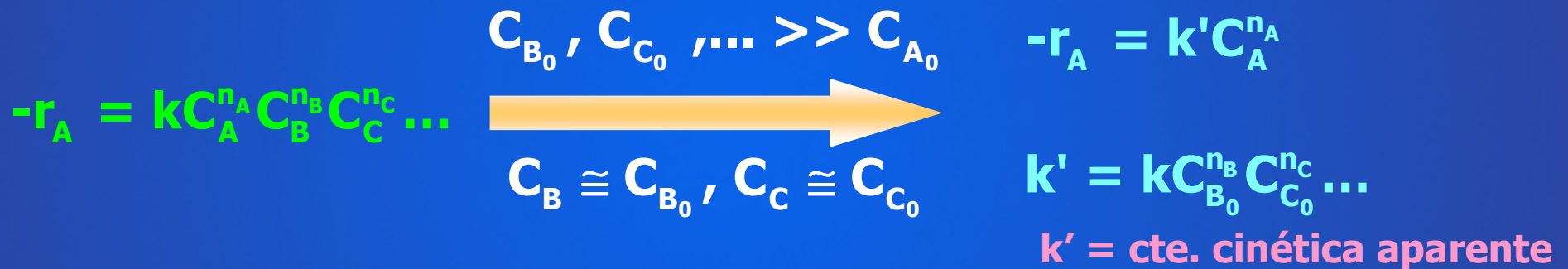
Su aplicación introduce el concepto de constante cinética aparente

MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS CINÉTICO.

REACCIONES CON MÁS DE UN REACTIVO

MÉTODO DEL EXCESO

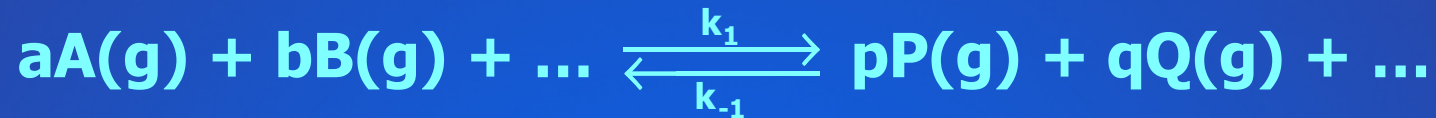
Consiste en utilizar datos cinéticos obtenidos en condiciones en las que todos los reactivos excepto uno están presentes en un gran exceso en el medio de reacción



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 INTEGRALES DE ANÁLISIS CINÉTICO. REACCIONES REVERSIBLES



$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^{n_A} C_B^{n_B} \dots - k_{-1} C_P^{n_P} C_Q^{n_Q} \dots$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^{n_A} \left[C_{B_0} - \frac{b}{a} (C_{A_0} - C_A) \right]^{n_B} \dots$$

$$-k_{-1} \left[C_{P_0} + \frac{p}{a} (C_{A_0} - C_A) \right]^{n_P} \times \left[C_{Q_0} + \frac{q}{a} (C_{A_0} - C_A) \right]^{n_Q}$$

La integración de esta ecuación requiere la suposición simultánea de los órdenes parciales de reacción para todos los reactivos y para todos los productos

MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS CINÉTICO. REACCIONES REVERSIBLES

EJEMPLO



$n_A = n_B = 1$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_{-1} C_R = k_1 C_A - k_{-1} (C_{A_0} - C_A)$$

En el equilibrio

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_{A_{eq.}} - k_{-1} (C_{A_0} - C_{A_{eq.}}) = 0$$

$$k_1 C_{A_{eq.}} = k_{-1} (C_{A_0} - C_{A_{eq.}})$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_{A_0}}{C_{A_0} - C_{A_{eq.}}} (C_A - C_{A_{eq.}})$$

$$\ln \frac{(C_A - C_{A_{eq.}})}{(C_{A_0} - C_{A_{eq.}})} = -k_1 \frac{C_{A_0}}{C_{A_0} - C_{A_{eq.}}} t$$

MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS CINÉTICO. REACCIONES REVERSIBLES



EJEMPLO (III)

Un estudio cinético de la reacción $A \leftrightarrow R$ realizado a temperatura constante en un reactor discontinuo ha conducido a los resultados mostrados en la tabla. Determinar la ecuación cinética.

t, s	0	45	90	225	270	675	∞
X_A, %	0	10	18,9	37,7	41,8	62,8	70

Nótese que la conversión de A cuando el tiempo de reacción es suficientemente largo (es decir, cuando tiende a infinito) no es completa (100%). Esto indica claramente que la reacción de estudio es una reacción reversible.

MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS CINÉTICO. REACCIONES REVERSIBLES

EJEMPLO (III)

$$n_A = n_B = 1$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_{-1} C_R = k_1 C_A - k_{-1} (C_{A_0} - C_A)$$

$$-\frac{d[C_{A_0} (1-X_A)]}{dt} = k_1 C_{A_0} (1-X_A) - k_{-1} (C_{A_0} - C_{A_0} (1-X_A))$$

$$-\frac{dX_A}{dt} = k_1 (1-X_A) - k_{-1} X_A$$

En el equilibrio

$$k_1 (1-X_{A_{eq.}}) = k_{-1} X_{A_{eq.}}$$

$$\frac{k_1 (1-X_{A_{eq.}})}{X_{A_{eq.}}} = k_{-1}$$

$$-\frac{dX_A}{dt} = k_1 (1-X_A) - k_{-1} X_A$$

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{\left(1 - \frac{X_A}{X_{A_{eq.}}}\right)} = k \int_0^t dt$$



$$-\ln \left(1 - \frac{X_A}{X_{A_{eq.}}} \right) = \frac{k}{X_{A_{eq.}}} t$$

MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS CINÉTICO. REACCIONES REVERSIBLES

EJEMPLO (III)

SOLUCIÓN

$$\text{pdte.} = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

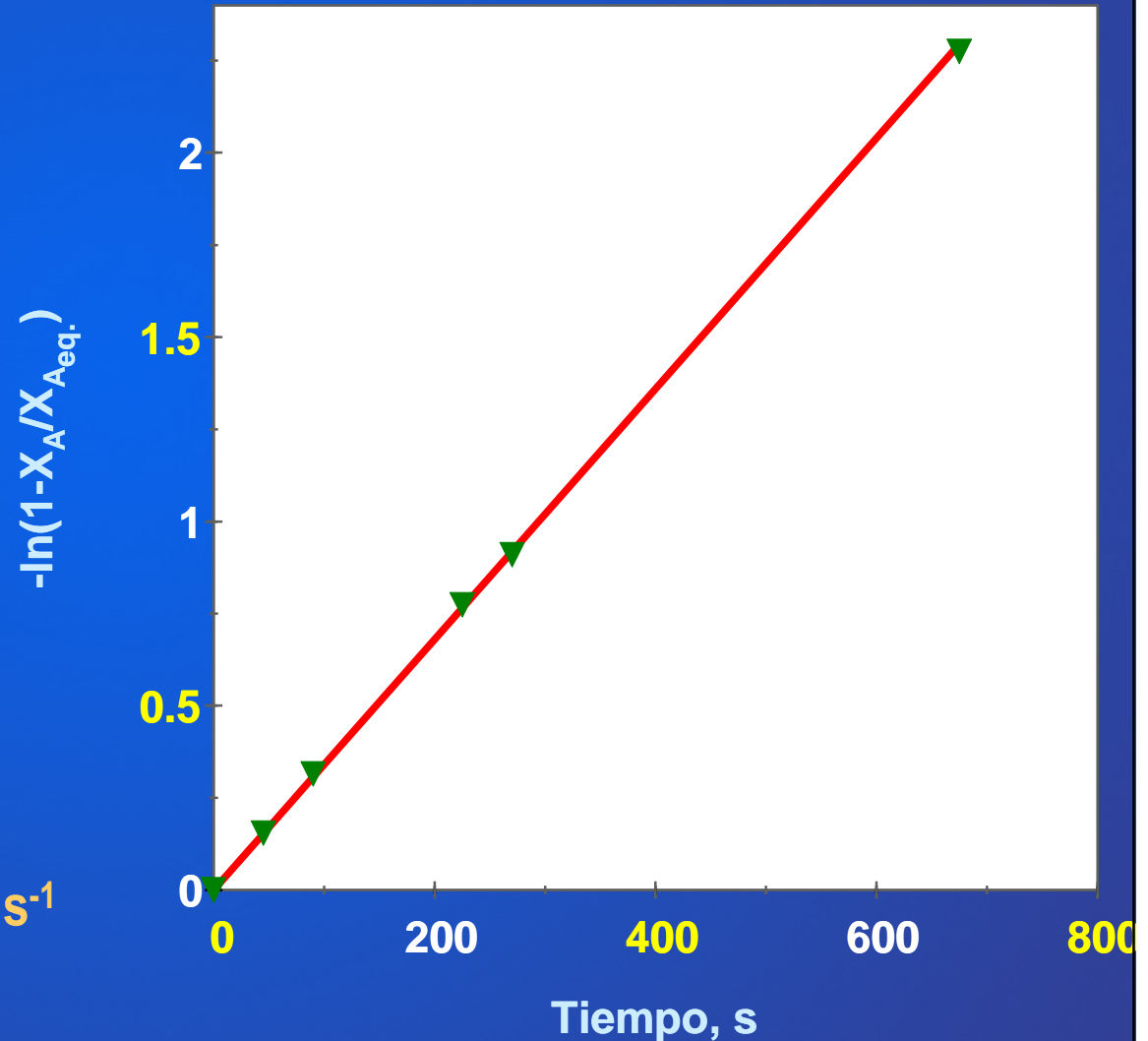
$$k_1 = 2,38 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Los datos cinéticos se ajustan a la forma integrada y linealizada de la ecuación cinética suponiendo un orden de reacción de la unidad con respecto a A y R. De la pendiente de dicha recta se calcula la constante cinética de la reacción directa. El valor de la constante cinética de la reacción inversa se determina a partir de la relación existente entre k_1 y k_{-1} .

$$\frac{k_1(1-X_{A_{eq}})}{X_{A_{eq}}} = k_{-1}$$

SOLUCIÓN

$$k_{-1} = 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$



OBTENCIÓN DE DATOS CINÉTICOS: REACTORES CONTINUOS

Como se ha indicado en el **Tema 3**, junto a los reactores discontinuos, también se pueden emplear **reactores continuos** para la deducción de la ecuación cinética de una reacción.

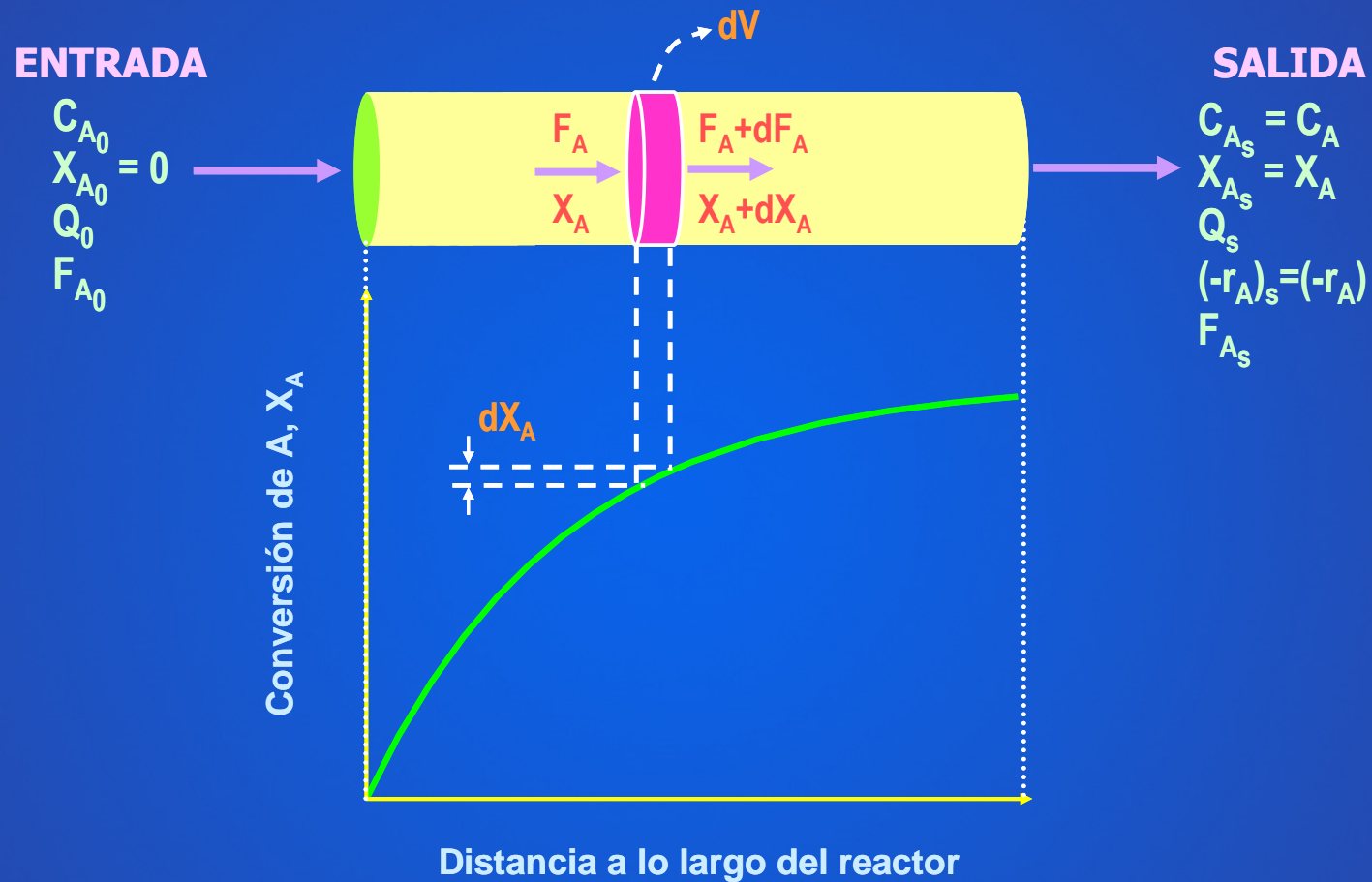
Estos reactores (de mezcla perfecta y flujo pistón) presentan como característica general que **operan con una entrada de reactivos y una salida de productos (y parte del reactivo no convertido) ininterrumpidas**. En dicho tema también se ha establecido que los datos cinéticos obtenidos en el **reactor de mezcla perfecta** únicamente pueden ser tratados por **métodos diferenciales**).

Sin embargo, los datos procedentes del **reactor de flujo pistón** sí pueden analizarse mediante **métodos integrales**. Así, partiendo del balance de materia y suponiendo un determinado orden de reacción, se puede deducir una ecuación cinética integrada. Tras la linealización de dicha ecuación se puede proceder al ajuste de los datos cinéticos.

Recuérdese que 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).

REACTORES CONTINUOS. REACTORES DE FLUJO PISTÓN

CARACTERÍSTICAS DEL REACTOR DE FLUJO PISTÓN



- ✓ 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
- ✓ Los datos cinéticos se analizan por métodos diferenciales e integrales

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 $\Delta n=0$

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

$$-r_A = -\frac{dC_A}{d(V/Q)} = -\frac{dC_A}{d\tau} = C_{A_0} \frac{dX_A}{d\tau} = k [C_{A_0}(1 - X_A)]^n$$

REACCIONES DE
ORDEN 0

$$C_{A_0} X_A = k\tau$$

REACCIONES DE
ORDEN 1

$$-\ln(1 - X_A) = k\tau$$

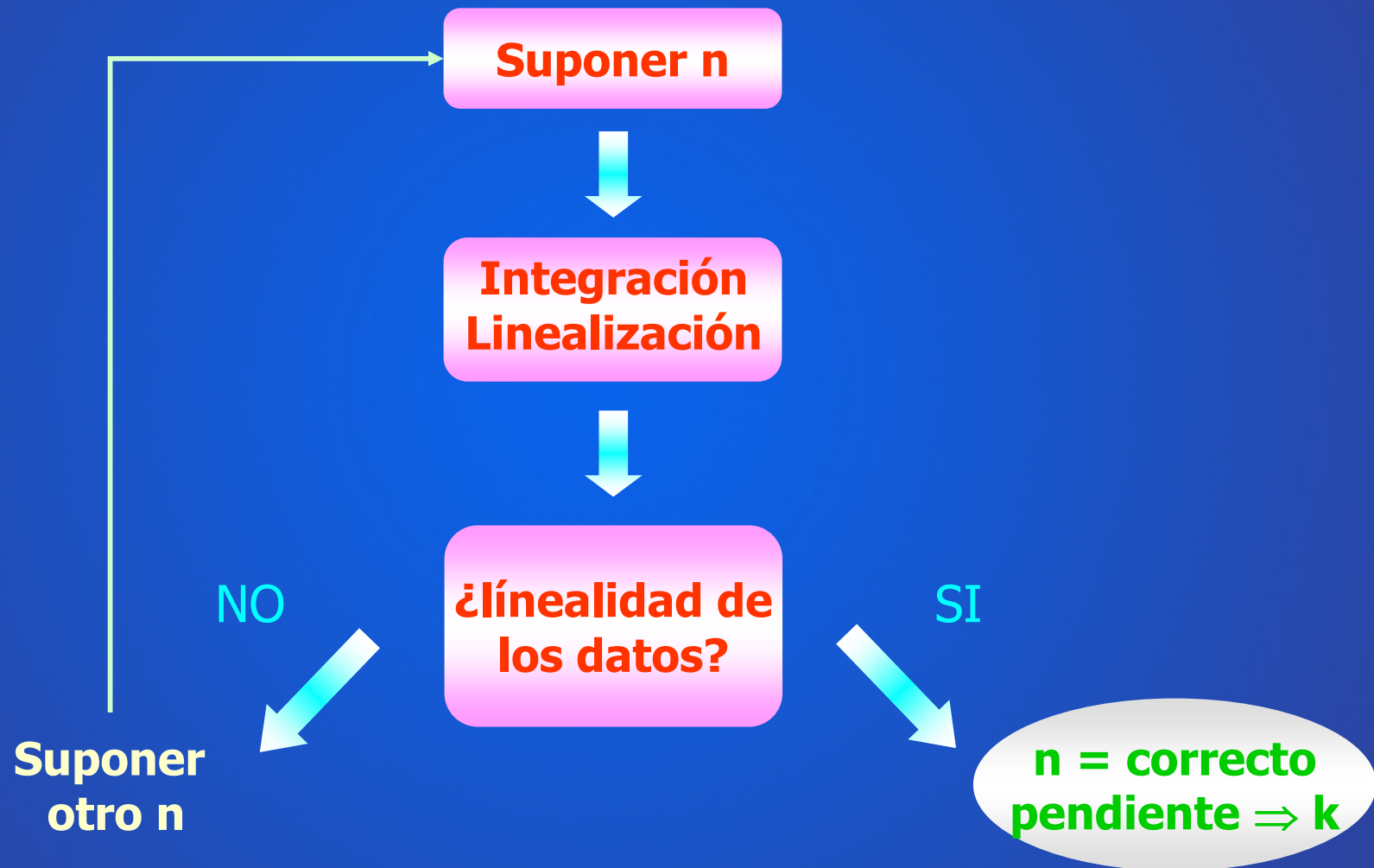
REACCIONES DE
ORDEN 2

$$\frac{X_A}{1 - X_A} = C_{A_0} k\tau$$

Cuando el reactor de flujo pistón opera en modo diferencial ($X_A < 10\%$), los datos cinéticos obtenidos únicamente pueden tratarse por métodos diferenciales (ver Tema 3).

REACTORES CONTINUOS. REACTORES DE FLUJO PISTÓN

MÉTODO DE REGRESIÓN LINEAL



REACTORES CONTINUOS. REACTORES DE FLUJO PISTÓN



EJEMPLO (IV)

Se desea conocer la ecuación cinética de la reacción $A \rightarrow R$. Se han realizado una serie de experimentos isotérmicamente en un reactor de flujo pistón en los que la concentración a la entrada es 500 mmol l^{-1} . En la tabla se incluye la concentración a la salida obtenida para diferentes tiempos espaciales.


$\tau, \text{ s}$	0,5	1	2	5	7	9	12	14
$C_A, \text{ mmol l}^{-1}$	425	360	250	100	50	25	10	5



$$-r_A = kC_A^n$$

REACTORES CONTINUOS. REACTORES DE FLUJO PISTÓN

EJEMPLO (IV)


$$-r_A = C_{A_0} \frac{dX_A}{d\tau} = k [C_{A_0} (1 - X_A)]^n \xrightarrow{\text{Si } n = 1} -\ln(1 - X_A) = k\tau$$

C_A , mmol l ⁻¹	τ , s	X_A	$-\ln(1-X_A)$
425	0,5	0,15	0,163
360	1	0,28	0,329
250	2	0,50	0,639
100	5	0,80	1,609
50	7	0,90	2,303
25	9	0,95	2,996
10	12	0,98	3,912
5	14	0,99	4,605

REACTORES CONTINUOS. REACTORES DE FLUJO PISTÓN



EJEMPLO (IV)

SOLUCIÓN

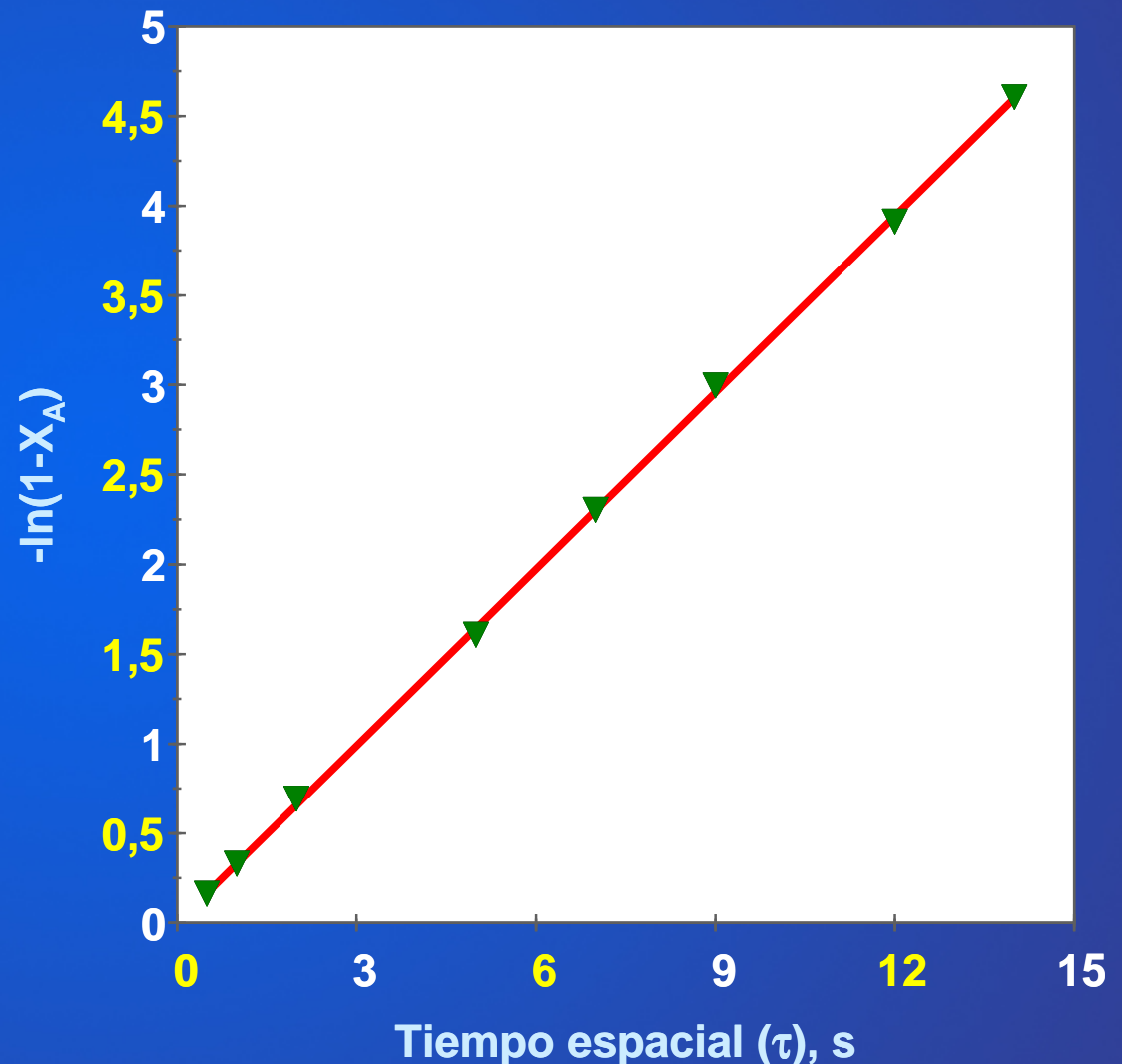
$$pdte. = 3.28 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k = 3.28 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Los datos cinéticos se ajustan a la forma integrada y linealizada de la ecuación cinética suponiendo un orden de reacción de la unidad con respecto a A. Nótese que el origen de coordenadas es otro punto experimental además de los calculados a partir de los datos proporcionados en la tabla.

De la pendiente de dicha recta se calcula la constante cinética de la reacción.

Si el ajuste no hubiera sido satisfactorio se debería a proceder a ajustar los datos a la ecuación cinética integrada suponiendo un orden de reacción distinto de la unidad.



REACCIONES CON CAMBIO DE VOLUMEN

En **reacciones en fase líquida** independientemente de la estequiometría se asume que el **volumen se mantiene constante durante la reacción**

La suposición de volumen constante **puede no ser válida en reacciones en fase gas** en las que se produce (**variación en el número de moles durante la reacción**)



El cambio de volumen durante la reacción $\Rightarrow V = V_0 (1 + \varepsilon_A X_A)$

$V_0 \Rightarrow$ volumen de la alimentación a conversión $X_A=0$

$V \Rightarrow$ volumen cuando la conversión es X_A

$\varepsilon_A \Rightarrow$ variación fraccional de volumen referida al reactivo A

$$\varepsilon_A = \frac{\text{Variación en el volumen para conversión total}}{\text{Volumen alimentado al reactor}} = \frac{V_{X_A=1} - V_{X_A=0}}{V_{X_A=0}}$$

$V \propto N$

REACCIONES CON CAMBIO DE VOLUMEN

El cálculo de ε_A se realiza conociendo

la composición de la alimentación al reactor
relación molar entre reactivos y/o presencia de inertes
la estequiometría de la reacción

EJEMPLO



$$\frac{N_{B_0}}{N_{A_0}} = 4 \quad \frac{N_{I_0}}{N_{B_0}} = \frac{6}{4}$$

$$N_{I_0} = \frac{6}{4} N_{B_0} = 6N_{A_0}$$

$$\varepsilon_A = \frac{V_{X_A=1} - V_{X_A=0}}{V_{X_A=0}}$$

Base de cálculo: 1 mol de alimentación

	A	2B	→	R	I	
$X_A=0$	1/11	4/11			6/11	$V_{X_A=0}=1$
$X_A=1$	---	2/11		1/11	6/11	$V_{X_A=1}=9/11$

$$\varepsilon_A = \frac{V_{X_A=1} - V_{X_A=0}}{V_{X_A=0}} = \frac{9/11 - 1}{1} = -2/11$$

REACCIONES CON CAMBIO DE VOLUMEN

La variación de volumen afecta al cálculo de C_A y X_A

$$N_A = N_{A_0}(1 - X_A) \quad \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A_0}(1 - X_A)}{V} \quad \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A_0}(1 - X_A)}{V_0(1 + \epsilon_A X_A)}$$

$$C_A = C_{A_0} \frac{(1 - X_A)}{(1 + \epsilon_A X_A)} \quad C_B = \frac{C_{B_0} - \frac{b}{a} C_{A_0} X_A}{(1 + \epsilon_A X_A)}$$

La influencia que tiene la variación de volumen **depende del reactor** en el que se realiza la experimentación



Reactor discontinuo
Reactor continuo de mezcla perfecta
Reactor continuo de flujo pistón

REACCIONES CON CAMBIO DE VOLUMEN

REACTOR DISCONTINUO

De paredes rígidas

De paredes móviles

Fase líquida

El volumen de reacción es constante
independientemente de

- ✓ tipo de reactor discontinuo
- ✓ estequiometría

Fase gas

El volumen de reacción
es constante

- ✓ reactor discontinuo de paredes rígidas
- ✓ reactor discontinuo de paredes móviles
y estequiometría ($\Delta n=0$)

El volumen de reacción
no es constante

- ✓ reactor discontinuo de paredes móviles
y estequiometría ($\Delta n \neq 0$)

REACCIONES CON CAMBIO DE VOLUMEN

REACTOR DISCONTINUO DE VOLUMEN VARIABLE

Si el reactor no es rígido (opera a P constante) y existe variación en el número de moles ...

Tratamiento de datos por métodos diferenciales (cálculo de $-r_A$)

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

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A)$$

$$-r_A = \frac{C_{A_0}}{(1 + \varepsilon_A X_A)} \frac{dX_A}{dt}$$

Tratamiento de datos por métodos integrales

(complicación en la integración de las ecuaciones cinéticas)

$$-r_A = \frac{C_{A_0}}{(1 + \varepsilon_A X_A)} \frac{dX_A}{dt} = k \left[\frac{C_{A_0}(1 - X_A)}{(1 + \varepsilon_A X_A)} \right]^n$$

REACCIONES CON CAMBIO DE VOLUMEN

REACTOR DISCONTINUO DE VOLUMEN VARIABLE

Reacciones irreversibles

Volumen constante

Volumen variable

Orden cero

$$C_{A_0} X_A = kt$$

$$\frac{C_{A_0}}{\varepsilon_A} \ln(1 + \varepsilon_A X_A) = kt$$

Primer orden

$$-\ln(1 - X_A) = kt$$

$$-\ln(1 - X_A) = kt$$

Segundo orden

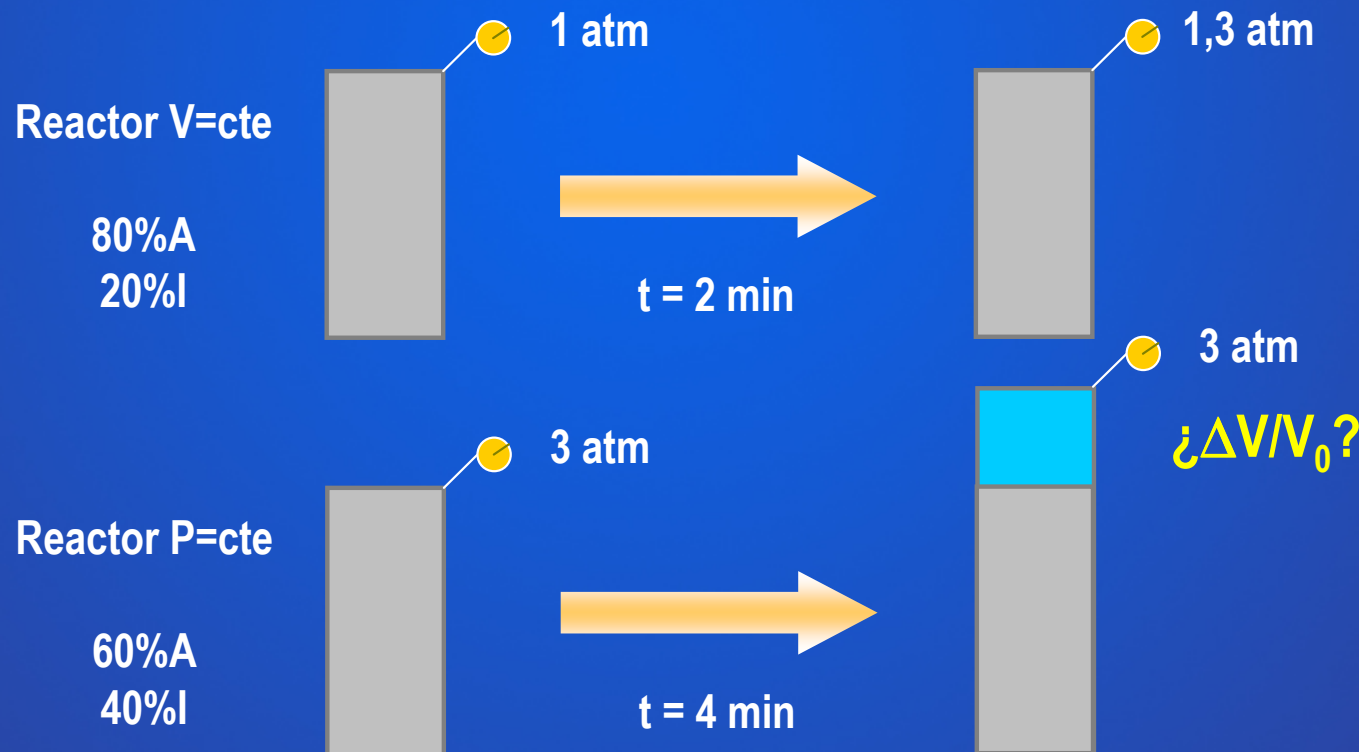
$$\frac{1}{C_{A_0}} \frac{X_A}{1 - X_A} = kt$$

$$\frac{(1 + \varepsilon_A X_A) X_A}{(1 - X_A)} + \varepsilon_A \ln(1 - X_A) = k C_{A_0} t$$

REACCIONES CON CAMBIO DE VOLUMEN

EJEMPLO (V)

Cuando la reacción en fase de orden cero, $A \rightarrow 4R$, se lleva a cabo en un reactor discontinuo de volumen constante con un 20% de inertes, la presión aumenta desde 1 a 1,3 atmósferas en dos minutos. Si la misma reacción se lleva a cabo en un reactor discontinuo a presión constante, a 3 atmósferas, partiendo de un 40% de inertes, calcúlese el tanto por ciento de variación de volumen al cabo de 4 minutos.



REACCIONES CON CAMBIO DE VOLUMEN



EJEMPLO (V)

Reactor a P=cte

Alimentación 60%A 40%I

$$\frac{C_{A_0}}{(1 + \epsilon_A X_A)} \frac{dX_A}{dt} = k \left[\frac{C_{A_0} (1 - X_A)}{(1 + \epsilon_A X_A)} \right]^0 = k$$

$$C_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 + \epsilon_A X_A)} = \int_0^t k dt$$

$$\frac{C_{A_0}}{\epsilon_A} \ln(1 + \epsilon_A X_A) = kt$$

Variables desconocidas

$$\Delta V / V_0 = (V - V_0) / V_0 = \epsilon_A X_A$$

Base de cálculo: 1 mol de alimentación

	A	→	4R	I	
$X_A=0$	0,6		---	0,4	$V_{X_A=0}=1$
$X_A=1$	---		2,4	0,4	$V_{X_A=1}=2,8$

$$\epsilon_A = \frac{V_{X_A=1} - V_{X_A=0}}{V_{X_A=0}} = 2,8$$

$$C_{A_0} = P_{A_0} / RT = 0,6 / RT$$

Para poder determinar el cambio de volumen producido al cabo de 4 min, es necesario conocer la conversión a este tiempo de reacción. Sin embargo, al aplicar la ecuación integrada para una cinética de orden cero en un reactor de volumen variable (P=cte), nos damos cuenta que no conocemos tampoco la constante cinética a la temperatura del ensayo. Para calcular dicha constante utilizaremos la información disponible del ensayo realizado en el reactor a V=cte.

REACCIONES CON CAMBIO DE VOLUMEN



EJEMPLO (V)

Reactor a $V=cte$
Alimentación 80%A 20%I

$$C_{A_0} \frac{dX_A}{dt} = k \quad X_A = \frac{k}{C_{A_0}} t = \frac{RT}{P_{A_0}} kt$$

Cálculo de la conversión al cabo de 2 minutos

	A	→	4R	I	
t=0	0,8			0,2	$P_T(t=0)=1$
t=2	P_A		$4(0,8-P_A)$	0,2	$P_T(t=2)=P_A+4(0,8-P_A)+0,2=1,3$

$$P_A(t=2)=0,7 \text{ atm} \quad P_A = P_{A_0}(1-X_A) \quad X_A=0,125 \quad k = \frac{0,8}{RT} \frac{0,125}{2}$$

$$k = \frac{0,8}{RT} \frac{0,125}{2}$$

$$\frac{C_{A_0}}{\epsilon_A} \ln(1+\epsilon_A X_A) = kt$$

$$P_{A_0}/RT=0,6/RT$$

$$\epsilon_A=1,8 \quad t=4 \text{ min}$$

$$X_A=0,123 \quad \Delta V/V_0=0,22 \text{ (22\%)}$$

REACCIONES CON CAMBIO DE VOLUMEN

REACTOR CONTINUO DE MEZCLA PERFECTA

La **variación de volumen** no se relaciona con que cambie el volumen de reacción (trabaja en régimen estacionario)

El **cambio del número de moles de gases** durante la reacción hace que el caudal volumétrico a la entrada del reactor sea diferente que el caudal a la salida

$$Q = Q_0 (1 + \varepsilon_A X_A)$$

Q = volumen que sale por unidad de tiempo del reactor a una conversión X_A

Q_0 = volumen por unidad de tiempo alimentado al reactor

$$(-r_A) = \frac{(F_{A_0} - F_A)}{V} = \frac{C_{A_0} Q_0 - C_A Q_0 (1 + \varepsilon_A X_A)}{V}$$

$$F_{A_0} = C_{A_0} Q_0$$

$$C_A = C_{A_0} \frac{(1 - X_A)}{(1 + \varepsilon_A X_A)}$$

$$-r_A = C_{A_0} \frac{X_A}{V/Q_0} = C_{A_0} \frac{X_A}{\tau}$$

$$F_A = C_A Q$$

REACCIONES CON CAMBIO DE VOLUMEN

REACTOR CONTINUO DE FLUJO PISTÓN

**Reactor
DIFERENCIAL**

$$-r_A = C_{A_0} \frac{X_A}{V/Q_0} = C_{A_0} \frac{X_A}{\tau} \quad X_A = \frac{(C_{A_0} - C_A)}{(C_{A_0} + \varepsilon_A C_A)}$$

Los datos deben tratarse mediante métodos diferenciales

**Reactor
INTEGRAL**

$$-r_A = -\frac{dF_A}{dV} \quad -dF_A = F_{A_0} dX_A = C_{A_0} Q_0 dX_A$$

$$-r_A = C_{A_0} \frac{dX_A}{d(V/Q_0)} = C_{A_0} \frac{dX_A}{d\tau} = k \left[C_{A_0} \frac{(1 - X_A)}{(1 + \varepsilon_A X_A)} \right]^n$$

$$n = 0 \quad C_{A_0} X_A = k\tau$$

$$n = 1 \quad \varepsilon_A X_A + (1 + \varepsilon_A) \ln(1 - X_A) = -k\tau$$

Los datos pueden tratarse mediante métodos integrales o diferenciales

REACCIONES CON CAMBIO DE VOLUMEN

EJEMPLO (VI)

Se ha estudiado en el laboratorio la reacción irreversible $A \rightarrow 3R$. La reacción se ha llevado a cabo en un reactor continuo de flujo pistón, al que alimentaba A puro a una presión de 2 atm. En la tabla se muestran los datos experimentales de concentración frente a tiempo espacial obtenidos. Determine el orden de la reacción y la constante cinética si la concentración a la entrada del reactor es $4,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$.

$\tau, \text{ min}$	10	25	40	55	70	85	100	120
$C_A \cdot 10^2, \text{ mol l}^{-1}$	3,80	3,00	2,50	2,20	1,90	1,72	1,50	1,35



$$-r_A = kC_A^n$$

REACCIONES CON CAMBIO DE VOLUMEN

EJEMPLO (VI)

$$-r_A = C_{A_0} \frac{dX_A}{d(V/Q_0)} = C_{A_0} \frac{dX_A}{d\tau} = k \left[C_{A_0} \frac{(1 - X_A)}{(1 + \varepsilon_A X_A)} \right]^n$$

Si $n = 1$ $\varepsilon_A X_A + (1 + \varepsilon_A) \ln(1 - X_A) = -k\tau$

Base de cálculo: 1 mol de alimentación

	A	→	3R	I	
$X_A=0$	1		---	---	$V_{X_A=0}=1$
$X_A=1$	---		3	---	$V_{X_A=1}=3$

$$\varepsilon_A = \frac{V_{X_A=1} - V_{X_A=0}}{V_{X_A=0}} = \frac{3 - 1}{1} = 2$$



REACCIONES CON CAMBIO DE VOLUMEN

EJEMPLO (VI)

$$\varepsilon_A X_A + (1 + \varepsilon_A) \ln(1 - X_A) = -k\tau \quad X_A = \frac{(C_{A_0} - C_A)}{(C_{A_0} + \varepsilon_A C_A)}$$

$C_A \cdot 10^2, \text{ mol l}^{-1}$	$\tau, \text{ s}$	X_A	$\varepsilon_A X_A + (1 + \varepsilon_A) \ln(1 - X_A)$
3,8	10	0,07	-0,0723
3,6	25	0,15	-0,1890
2,5	40	0,22	-0,3031
2,2	55	0,27	-0,3971
1,9	70	0,32	-0,5204
1,72	85	0,36	-0,6141
1,5	100	0,41	-0,7564
1,35	120	0,45	-0,8771



REACCIONES CON CAMBIO DE VOLUMEN

EJEMPLO (VI)

$$\varepsilon_A X_A + (1 + \varepsilon_A) \ln(1 - X_A) = -k\tau$$

SOLUCIÓN

$$\text{pdte.} = -7,38 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

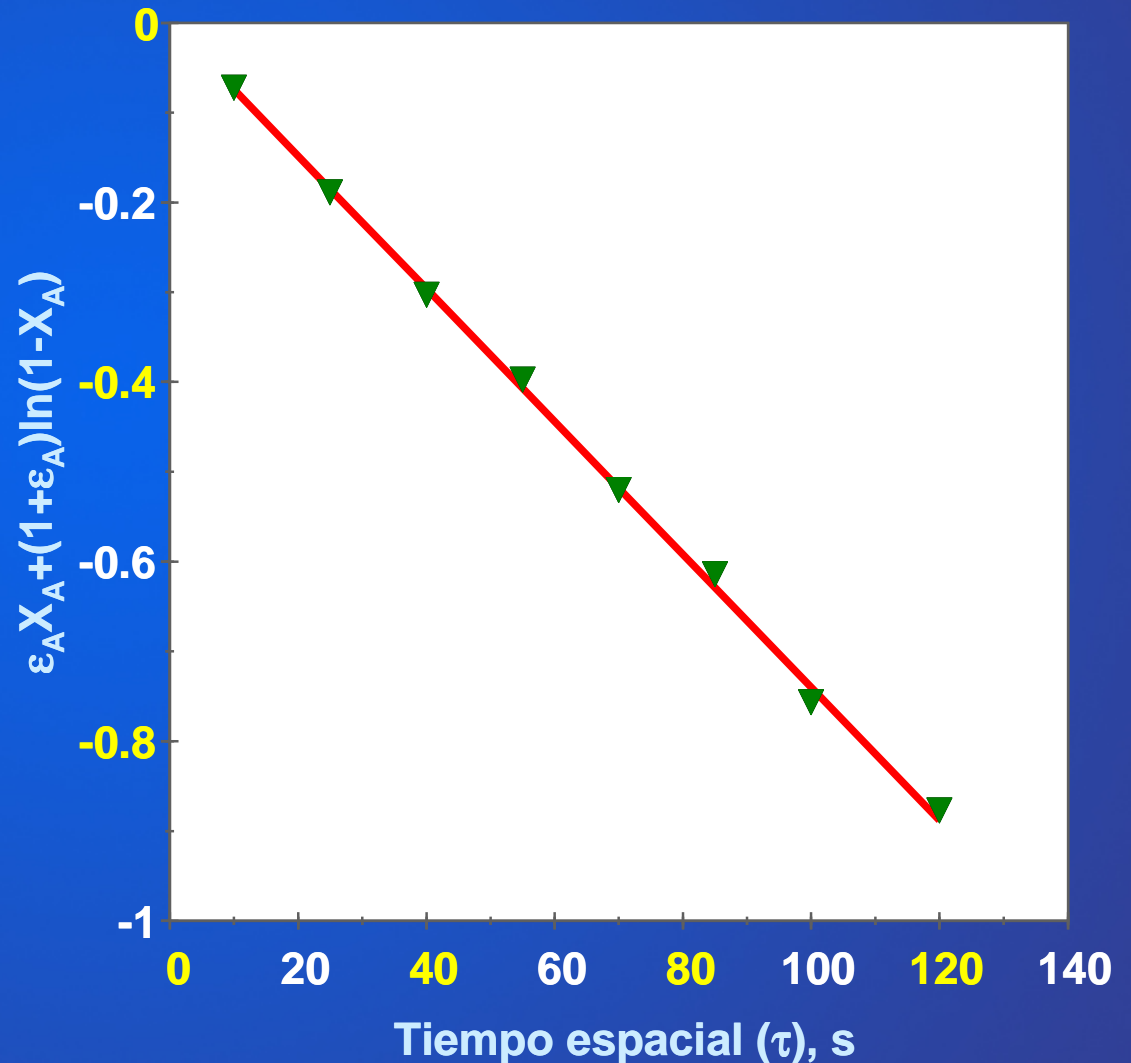
$$k = 7,38 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Los datos cinéticos se ajustan a la forma integrada y linealizada de la ecuación cinética suponiendo un orden de reacción de la unidad con respecto a A.

De la pendiente de dicha recta se calcula la constante cinética de la reacción.

Si el ajuste no hubiera sido satisfactorio se debería a proceder a ajustar los datos a la ecuación cinética integrada suponiendo un orden de reacción distinto de la unidad.

Este problema también se puede resolver (dando lugar a los mismos resultados cinéticos) mediante métodos diferenciales.



TEMA 4. MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS DE DATOS CINÉTICOS