

TEMA 5. CATÁLISIS HOMOGÉNEA

EL FENÓMENO DE LA CATÁLISIS

La **velocidad de reacción** puede ser **modificada por sustancias** que no aparecen en el balance global de la reacción química (distintas de reactivos y productos, generalmente)

Estas sustancias se denominan **CATALIZADORES**

DEFINICIÓN DE CATALIZADOR

**Berzelius
(1835)**

Sustancias que por su mera presencia provocan reacciones químicas que, de otro modo, no ocurrirían

**Ostwald
(1902)**

Sustancia que cambia la velocidad de una reacción química sin ser modificada por el proceso

CATÁLISIS

Ocurrencia, estudio y uso de catalizadores y procesos catalíticos

EL FENÓMENO DE LA CATÁLISIS

OTRAS DEFINICIONES DE CATALIZADOR

Un catalizador es una sustancia que sin estar permanentemente involucrada en la reacción, incrementa la velocidad con la que una transformación química se aproxima al equilibrio

Un catalizador es una sustancia que químicamente altera un mecanismo de reacción así como la velocidad total de la misma, regenerándose en el último paso de la reacción



CATALIZAR

Etapas lentas → etapas más rápidas (en presencia de catalizador)

Un catalizador no actúa en reacciones $\Delta G > 0$ (termodinámicamente imposibles)

Un catalizador no modifica el equilibrio químico de una reacción, hace que se llegue más rápido a él

Un catalizador rebaja la energía de activación de una reacción, introduciendo un nuevo mecanismo de reacción

Un catalizador no se consume durante la reacción pero puede cambiar de una identidad química a otra y viceversa

EL FENÓMENO DE LA CATÁLISIS

TIPOS DE CATÁLISIS EN FUNCIÓN DE LAS ESPECIES RESPONSABLES DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

CATÁLISIS MOLECULAR

Entidad catalítica \Rightarrow especies moleculares idénticas
Todos los centros catalíticos son equivalentes

CATÁLISIS SUPERFICIAL

Catálisis que tiene lugar sobre entidades superficiales de una superficie extendida \Rightarrow cristalitos metálicos

CATÁLISIS ENZIMÁTICA

Enzimas son proteínas (polímeros de aminoácidos) que catalizan reacciones en organismo vivos y reacciones biológicas

AUTO CATÁLISIS

Uno de los productos de la reacción química actúa como catalizador

EL FENÓMENO DE LA CATÁLISIS

TIPOS DE REACCIONES CATALÍTICAS

Reacciones catalíticas homogéneas

Se producen en una única fase gaseosa o líquida

Reacciones catalíticas heterogéneas

Muy importante desde el punto de vista industrial

Ocurren en sistemas de reacciones polifásicos

La reacción se produce en la interfase

El catalizador es un sólido y los reactivos gases y/o líquidos

Reacciones catalíticas enzimáticas

Llevadas a cabo por enzimas (catalizadores biológicos)

Son proteínas, entre 10-100 nm, se encuentran entre la catálisis homogénea y heterogénea

EL FENÓMENO DE LA CATÁLISIS

COMPARACIÓN ENTRE PROCESOS DE CATÁLISIS HOMOGÉNEA Y PROCESOS DE CATÁLISIS HETEROGÉNEA

PROCESOS DE CATÁLISIS HOMOGÉNEA (FASE LIQUIDA)

- **Baja actividad**, dado que el número de centros activos por unidad de volumen de reactor es relativamente bajo
- Operación a **temperaturas medias** para preservar la función del catalizador
- **Dificultades en la separación del catalizador** del medio de reacción (misma fase)

PROCESOS DE CATÁLISIS HETEROGÉNEA

- **Elevada actividad**, ya que el número de centros activos que puede exponerse a los reactivos por unidad de volumen de reactor es más elevado
- **Temperatura de operación no está limitada** por las características del disolvente, lo que permite incrementar la velocidad de reacción
- **Facilidad de separación de productos y catalizador** ya que las fases son diferentes

EL FENÓMENO DE LA CATÁLISIS

COMPARACIÓN ENTRE PROCESOS DE CATÁLISIS HOMOGÉNEA Y PROCESOS DE CATÁLISIS HETEROGÉNEA

La mayor parte de los productos químicos de gran consumo (*commodities*), obtenidos industrialmente, se sintetizan por medio de procesos catalíticos

Los productos de alto valor añadido (*fine chemicals*), suelen también sintetizarse mediante rutas catalíticas, reduciendo el coste de producción, mejorando la selectividad y reduciendo los residuos

CATÁLISIS HOMOGÉNEA

Única fase

(típicamente líquida)

Baja temperatura

Separación reactivos/productos
y catalizador compleja

Menor uso industrial

CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Multifase

(típicamente sol.-liq. y sol.-gas)

Alta temperatura

Separación reactivos/productos
y catalizador sencilla

Mayor uso industrial

Diseño y optimización del
catalizador complejos

FUNCIONES DEL CATALIZADOR

Los catalizadores son sustancias de gran interés de cara a la aplicación industrial de una reacción química

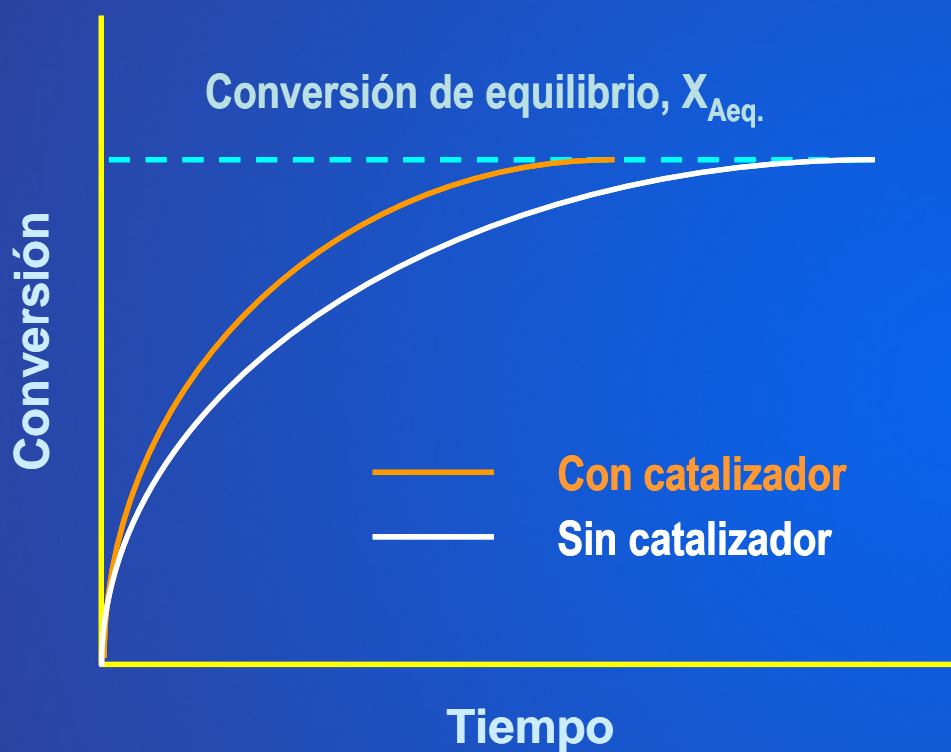
Ventas de catalizadores (EE.UU. 2007 > 1000 millones \$)

OBJETIVO DE LA ADICIÓN DE UN CATALIZADOR

- **Aumentar la velocidad** (generalmente) con la que una transformación química se aproxima al equilibrio. Las **concentraciones** de catalizador son **reducidas**
- El catalizador es más activo **cuanto mayor sea el aumento de la velocidad por unidad de catalizador**
- La **incorporación** de un catalizador muy activo **permite**:
 - Reducir el tiempo de operación de los reactores discontinuos
 - Reducir el tamaño de los reactores continuos
 - Facilitar la transformación a temperaturas más bajas (ahorro energético)

FUNCIONES DEL CATALIZADOR

OBJETIVO DE LA ADICIÓN DE UN CATALIZADOR



FUNCIONES DEL CATALIZADOR

OBJETIVO DE LA ADICIÓN DE UN CATALIZADOR

- Reducir la velocidad de reacciones secundarias hacia productos no deseados (catalizadores negativos o inhibidores)

Mejorar la selectividad de una reacción cambiando el rendimiento hacia el producto deseado

Reducción del consumo de reactivo por unidad de producto deseado

EJEMPLO



$$S_R = \frac{r_R}{-r_A} = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$$

Si R es el producto deseado y S un subproducto, un catalizador adecuado deberá aumentar k_1 y reducir k_2

TIPOS DE SELECTIVIDAD

Quimioselectividad: Se favorece la formación de un grupo funcional frente a otros

Regioselectividad: Se favorece la formación de un isómero estructural frente a otros

Enantioselectividad: Se favorece la formación de un isómero óptico frente a otro

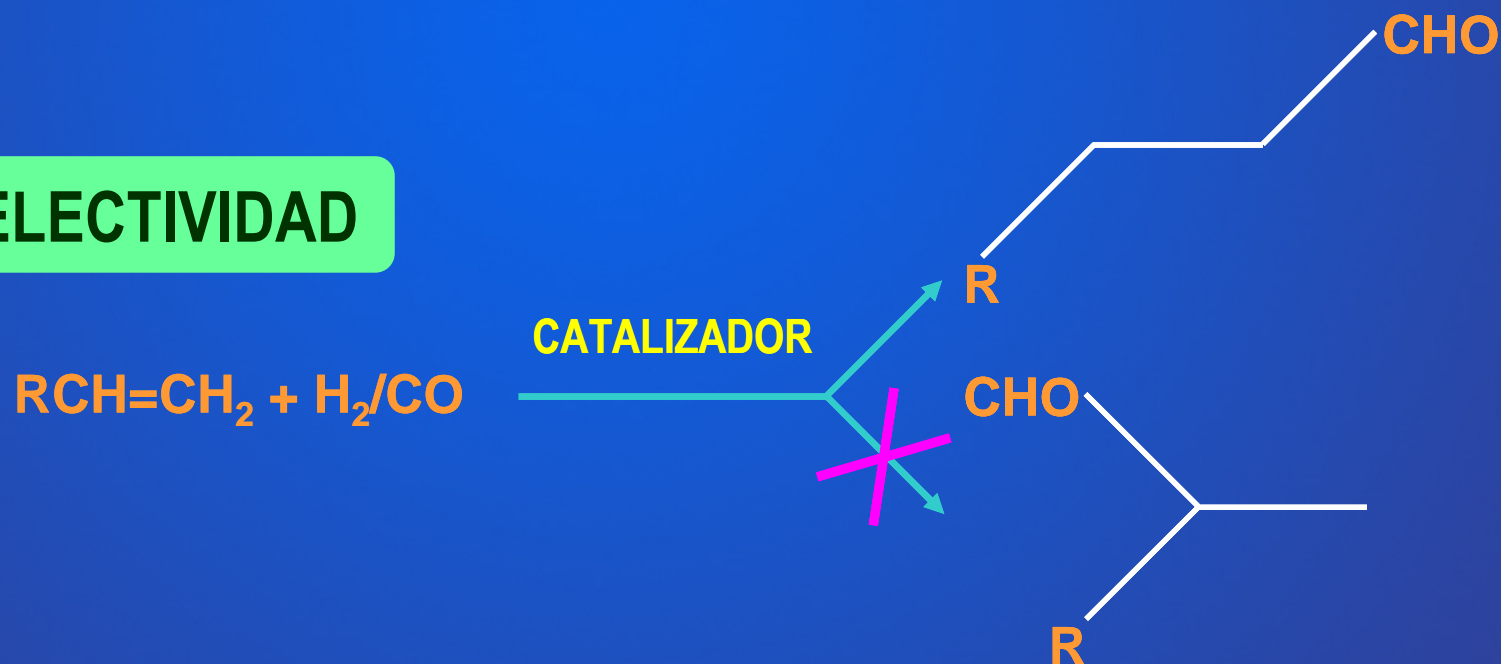
FUNCIONES DEL CATALIZADOR

OBJETIVO DE LA ADICIÓN DE UN CATALIZADOR

QUIMIOSELECTIVIDAD



REGIOSELECTIVIDAD



FUNCIONES DEL CATALIZADOR

MECANISMO DE ACTUACIÓN DE UN CATALIZADOR EN UNA REACCIÓN QUÍMICA

- El catalizador **no sufre transformación química** durante la reacción, pero **no puede considerarse como una sustancia inerte**
- El catalizador **es una especie activa que sufre transformaciones en las etapas del mecanismo de la reacción**, pero que finalmente **se regenera** (puede ser considerado como reactivo y producto de la reacción)

R. no catalítica



R. catalítica

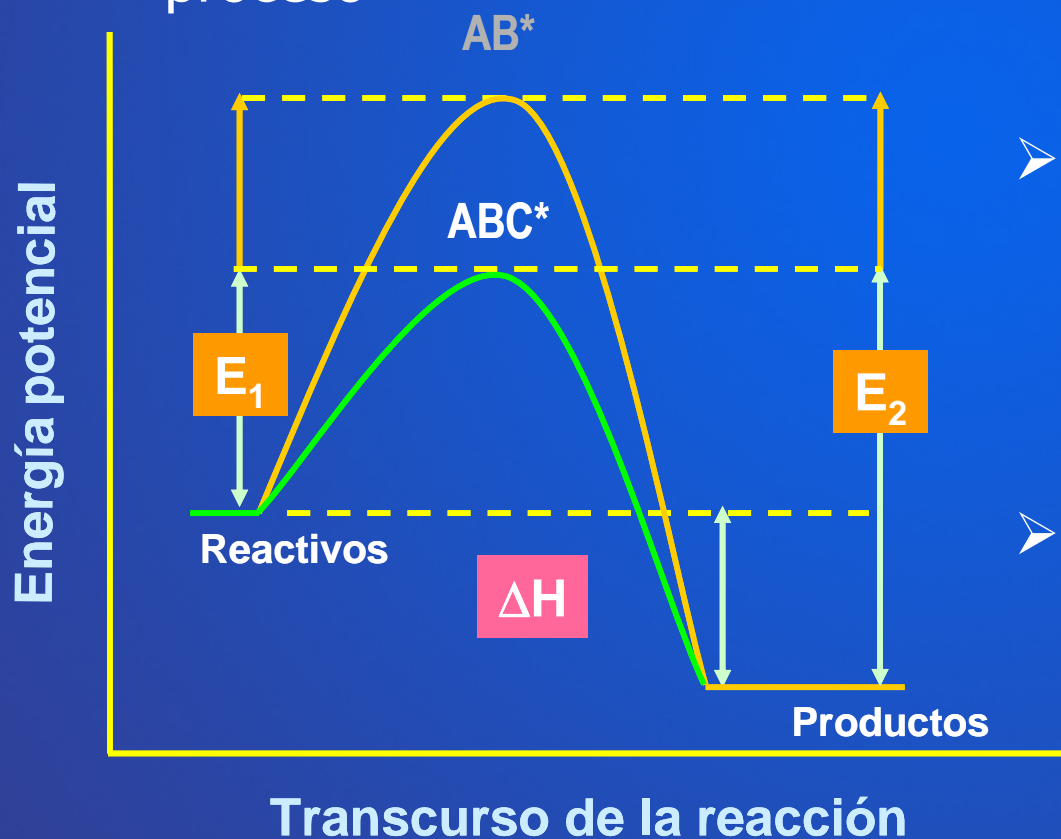


- El catalizador **no aparece en la descripción estequiométrica de la reacción** aunque **aparece directa o indirectamente en la ecuación cinética**
- El catalizador **tiene una vida limitada** (en tiempos cortos se puede considerar que permanece inalterado)

FUNCIONES DEL CATALIZADOR

MECANISMO DE ACTUACIÓN DE UN CATALIZADOR EN UNA REACCIÓN QUÍMICA

- El catalizador **modifica el mecanismo** por el que transcurre la reacción facilitando **la formación de complejos intermedios de menor nivel energético** y provoca una reducción de las energías de activación E_1 y E_2 directamente relacionadas con la velocidad del proceso



- El **equilibrio no se verá afectado** por la presencia de catalizador **Acelera la velocidad de reacción directa e inversa**
- El catalizador **no actúa sobre reacciones termodinámicamente imposibles** ($\Delta G^0 > 0$)

FUNCIONES DEL CATALIZADOR

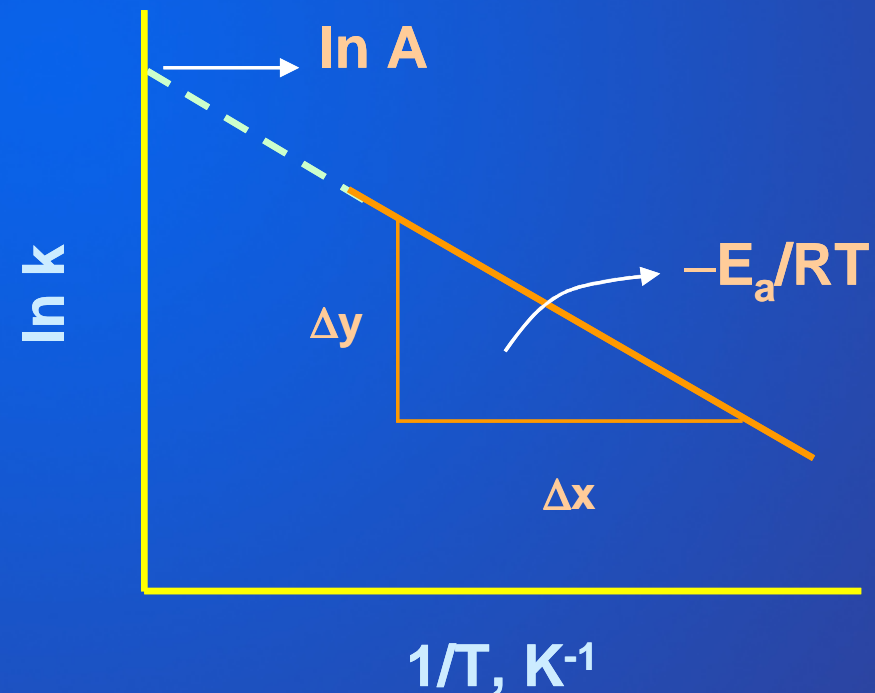
MECANISMO DE ACTUACIÓN DE UN CATALIZADOR EN UNA REACCIÓN QUÍMICA

La constante cinética de una reacción llevada a cabo en presencia de un catalizador también cumple la relación de Arrhenius

$$k_{\text{sin cat.}} = A_{\text{no cat.}} \exp\left(-\frac{E_{a, \text{no cat.}}}{RT}\right)$$

$$k_{\text{con cat.}} = A_{\text{cat.}} \exp\left(-\frac{E_{a, \text{cat.}}}{RT}\right)$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$
$$y = mx + n$$

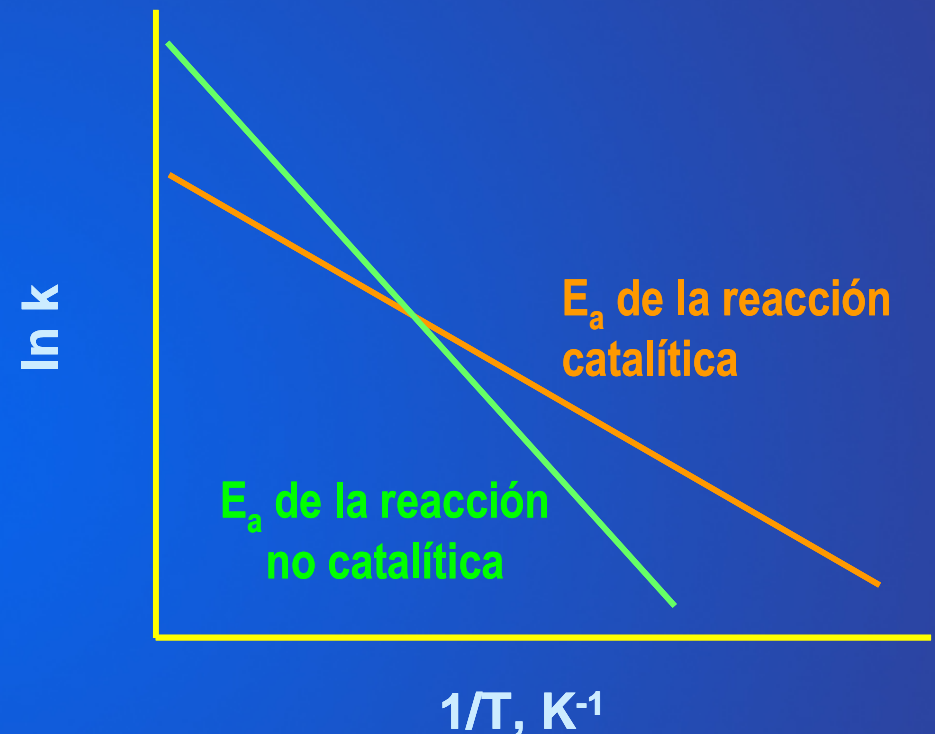


FUNCIONES DEL CATALIZADOR

MECANISMO DE ACTUACIÓN DE UN CATALIZADOR EN UNA REACCIÓN QUÍMICA

En una reacción catalítica el número de choques entre las moléculas de reactivo y las moléculas de catalizador (representado por el factor pre-exponencial) es $\sim 10^{12}$ veces menor que entre reactivos.

Sin embargo, esto se ve compensado por el descenso de la energía de activación de la reacción catalítica, de tal forma que el efecto global sobre la constante cinética de la reacción catalítica es que sea notablemente mayor que la constante cinética de la reacción en ausencia de catalizador



$$k_{\text{cat.}} \gg \gg k_{\text{no cat.}}$$



$$(-r_A)_{\text{cat.}} \gg \gg (-r_A)_{\text{no cat.}}$$

FUNCIONES DEL CATALIZADOR

EJEMPLO (I)

La reacción de descomposición de éter etílico se lleva a cabo a 700 K



Se dispone de los siguientes datos cinéticos:

$$E_a \text{ (reacción no catalizada)} = 217 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_a \text{ (reacción catalizada, } I_2) = 142 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$k_0 \text{ (r. no catalizada)} = 34,5 k_0 \text{ (r. catalizada)}$$

Determinar el aumento de la velocidad de reacción

$$-r_{A(\text{no cat.})} = k(T)C_A^n = k_{0(\text{no cat.})} \exp\left(-E_{a(\text{no cat.})}/RT\right) C_A^n$$

$$-r_{A(\text{cat.})} = k(T)C_A^n = k_{0(\text{cat.})} \exp\left(-E_{a(\text{cat.})}/RT\right) C_A^n$$

$$\text{aumento } (-r_A) = \frac{k_{0(\text{cat.})} \exp\left(-E_{a(\text{cat.})}/RT\right)}{k_{0(\text{no cat.})} \exp\left(-E_{a(\text{no cat.})}/RT\right)} =$$

$$= \frac{\exp\left(75000 \text{ J mol}^{-1} / 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 700 \text{ K}\right)}{34,5} = 10525$$

MECANISMOS Y ECUACIONES CINÉTICAS DE REACCIONES CATALÍTICAS HOMOGÉNEAS

REACCIONES ELEMENTALES



C: CATALIZADOR

La ecuación cinética es de **orden uno respecto al catalizador**
(se cumple para muchas reacciones en catálisis homogénea)

Esta ecuación predice una velocidad de reacción cero en ausencia de catalizador. Sin embargo, la **reacción se produce también de forma espontánea** (sin la participación del catalizador)



La velocidad de reacción global \Rightarrow suma de las dos reacciones

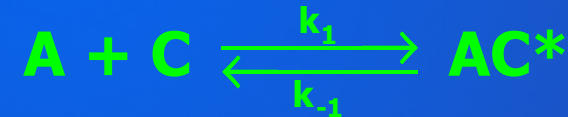
$$-r_A = k_e C_A + k_c C_A C_C = (k_e + k_c C_C) C_A = k' C_A$$

MECANISMOS Y ECUACIONES CINÉTICAS DE REACCIONES CATALÍTICAS HOMOGÉNEAS

REACCIONES NO ELEMENTALES

En la ecuación cinética pueden aparecer:

- términos independientes de la concentración del catalizador
- términos con la concentración del catalizador de órdenes superiores
- términos inversamente proporcionales a la concentración del catalizador



EJEMPLO

$$\frac{dC_{AC^*}}{dt} = k_1 C_C C_A - k_{-1} C_{AC^*} - k_2 C_{AC^*} C_B = 0 \quad C_{AC^*} = \frac{k_1 C_C C_A}{k_{-1} + k_2 C_B}$$

$$r_R = k_2 C_{AC^*} C_B = \frac{k_1 k_2 C_C C_A C_B}{k_{-1} + k_2 C_B} \left\{ \begin{array}{l} k_{-1} \gg k_2 C_B \quad r_R = K_1 k_2 C_C C_A C_B \\ k_{-1} \ll k_2 C_B \quad r_R = k_1 C_C C_A \end{array} \right.$$

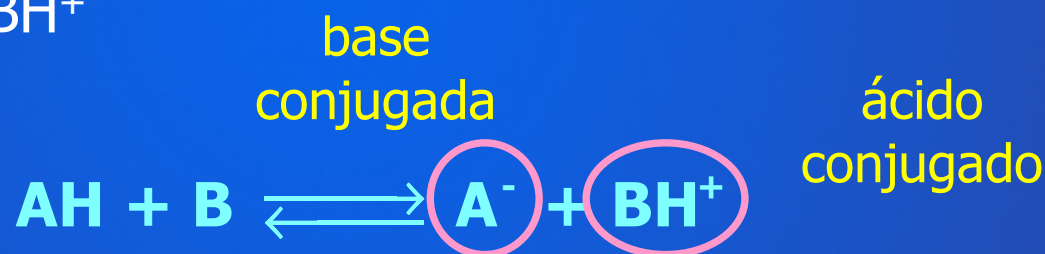
CATÁLISIS POR ÁCIDOS Y POR BASES

Las reacciones catalizadas por ácidos o bases son las más frecuentes en catálisis homogénea en disolución
(numerosas reacciones de Química Orgánica)

DEFINICIÓN DE ÁCIDO Y BASE (Teoría Brönsted)

Un ácido AH es una sustancia capaz de ceder un protón para formar su base conjugada correspondiente A⁻

Una base B es la sustancia capaz de recibir un protón para formar su ácido conjugado BH⁺



El agua actúa como disolvente anfótero

actúa como ácido



actúa como base



CATÁLISIS POR ÁCIDOS Y POR BASES

Para una reacción elemental genérica catalizada por ácidos o bases



S: reactivo o sustrato

P: producto

C: diferentes especies presentes en el medio con actividad catalítica



Protones (H⁺) ácidos (AH)

Hidroxilos (OH⁻) bases (A⁻)

$$-r_s = k_e C_s + \underbrace{k_{H^+} C_{H^+} C_s + k_{OH^-} C_{OH^-} C_s}_{\text{catálisis específica}} + \underbrace{k_{AH} C_{AH} C_s + k_{A^-} C_{A^-} C_s}_{\text{catálisis general}}$$

catálisis específica

catálisis general

ácida

básica

ácida

básica

CATÁLISIS POR ÁCIDOS Y POR BASES

CATÁLISIS ESPECÍFICA

Velocidad de reacción } función de las concentraciones de OH⁻ y H⁺
independiente de las concentraciones de las
otras especies ácidas o básicas

$$-r_s = k_e C_S + k_{H^+} C_{H^+} C_S + k_{OH^-} C_{OH^-} C_S + \cancel{k_{AH} C_{AH} C_S} + \cancel{k_{A^-} C_{A^-} C_S}$$

$$-r_s = k_e C_S + k_{H^+} C_{H^+} C_S + k_{OH^-} C_{OH^-} C_S$$

La obtención de datos cinéticos variando el pH y manteniendo constantes las concentraciones de los demás reactivos permite obtener una información valiosa en estos sistemas

La catálisis específica se
subdivide en

Catálisis específica básica

Catálisis específica ácida

CATÁLISIS POR ÁCIDOS Y POR BASES

CATÁLISIS ESPECÍFICA ÁCIDA

$$-r_s = k_{H^+} C_{H^+} C_s$$

$$\log(-r_s) = \log(k_{H^+} C_s) + \log C_{H^+} = \log(k_{H^+} C_s) - \text{pH}$$

CATÁLISIS ESPECÍFICA BÁSICA

$$-r_s = k_{OH^-} C_{OH^-} C_s = k_{OH^-} C_s \frac{K_w}{C_{H^+}} \quad \begin{matrix} K_w \\ \text{producto ionico} \end{matrix}$$

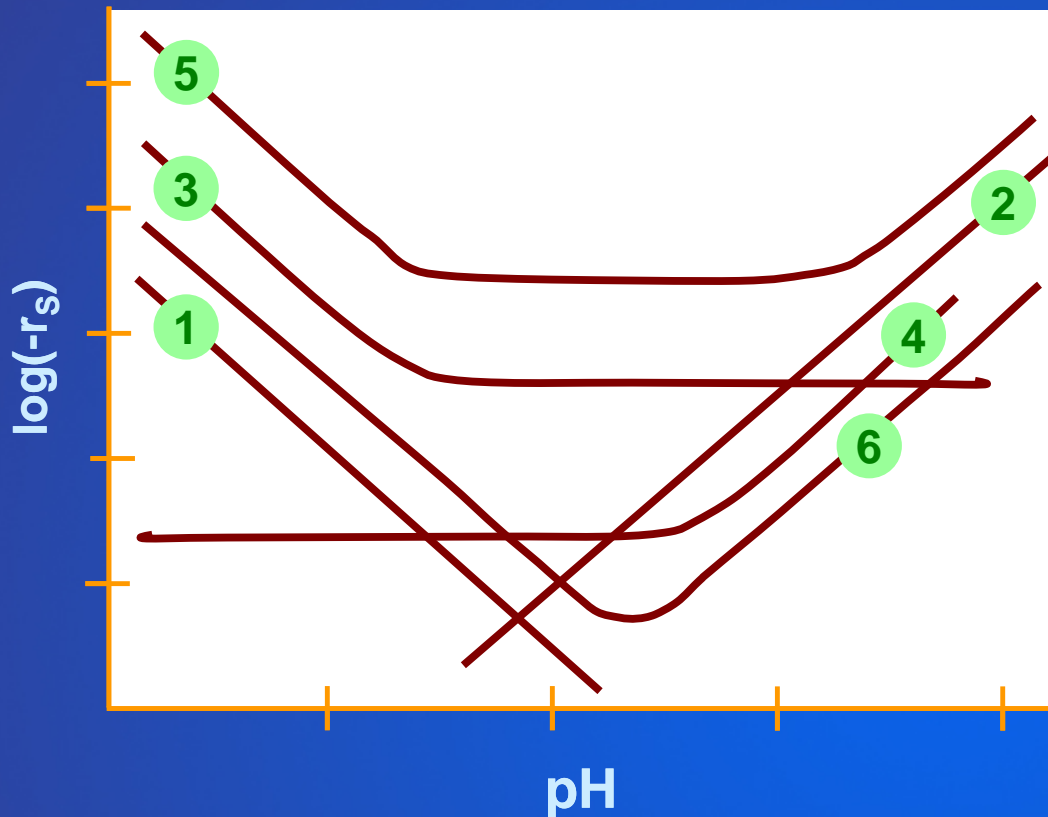
$$\log(-r_s) = \log(k_{OH^-} C_s K_w) - \log C_{H^+} = \log(k_{OH^-} C_s K_w) + \text{pH}$$

Una reacción puede transcurrir tanto por catálisis ácida como por catálisis básica, e incluso puede ocurrir de forma espontánea (no catalizada)

El **cambio del mecanismo** por el que transcurre la reacción se pondrá de manifiesto como un **cambio en la pendiente en la representación $\log(-r_s)$ vs pH**

CATÁLISIS POR ÁCIDOS Y POR BASES

CATÁLISIS ESPECÍFICA ÁCIDA/BÁSICA



$$\log(-r_s) = \log(k_{H^+} C_s) - pH$$

Catálisis ácida: pendiente -1

$$\log(-r_s) = \log(k_{OH^-} C_s K_w) + pH$$

Catálisis básica: pendiente 1

$$\log(-r_s) = \log(k_e C_s) = \text{cte}$$

No catalizada: pendiente 0

Línea 1 \Rightarrow catálisis ácida exclusivamente

Línea 2 \Rightarrow catálisis básica exclusivamente

Línea 3 \Rightarrow catálisis ácida y de forma espontánea (no catalizada)

Línea 4 \Rightarrow catálisis básica y de forma espontánea (no catalizada)

Línea 5 \Rightarrow catálisis ácida, básica y de forma espontánea (no catalizada)

Línea 6 \Rightarrow catálisis ácida y básica

CATÁLISIS POR ÁCIDOS Y POR BASES

ALGUNOS EJEMPLOS DE CATÁLISIS ESPECÍFICA ÁCIDA/BÁSICA

CATALISIS ESPECÍFICA ÁCIDA

Nitración de benceno

Catalizador: H_2SO_4



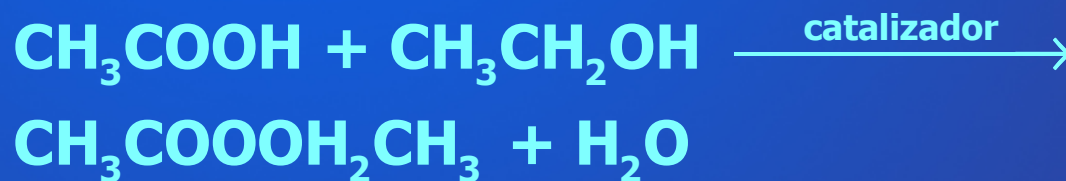
Hidratación de eteno

Catalizador: H_3PO_4



Reacción de esterificación

Catalizador: H_2SO_4



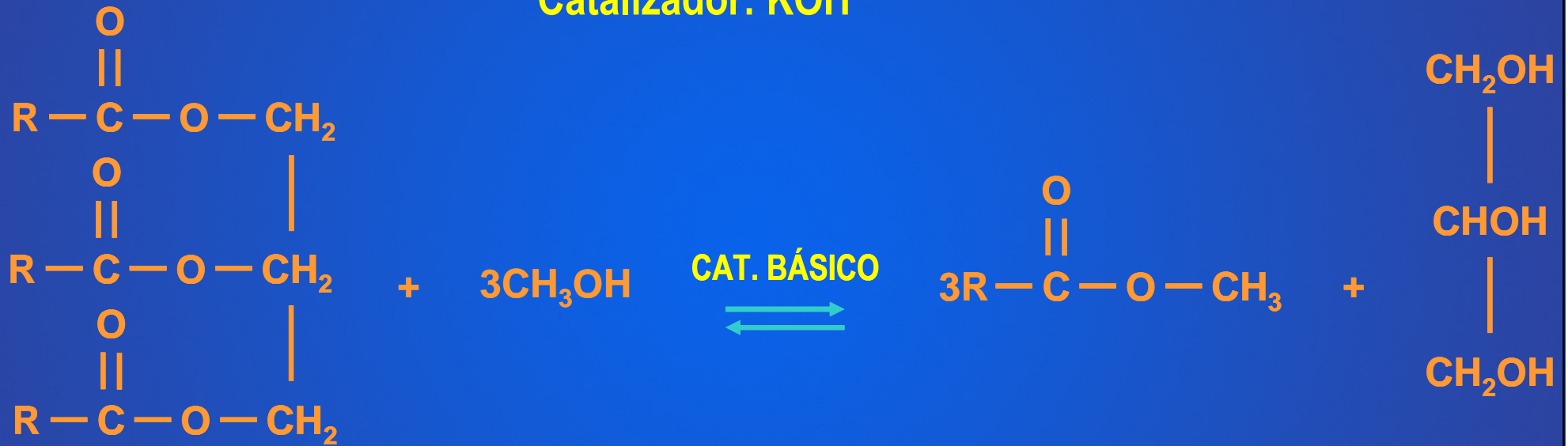
CATÁLISIS POR ÁCIDOS Y POR BASES

ALGUNOS EJEMPLOS DE CATÁLISIS ESPECÍFICA ÁCIDA/BÁSICA

CATALISIS ESPECÍFICA BÁSICA

Metanólisis de triglicéridos

Catalizador: KOH



CATÁLISIS POR ÁCIDOS Y POR BASES

CATÁLISIS GENERAL

Velocidad de reacción } función de las concentraciones de especies ácidas (ceden protones) y básicas (aceptan protones)
independiente de las concentraciones de OH⁻ y H⁺

$$-r_s = k_e C_s + k_{H^+} C_{H^+} C_s + k_{OH^-} C_{OH^-} C_s + k_{AH} C_{AH} C_s + k_{A^-} C_{A^-} C_s$$
$$-r_s = k_e C_s + k_{AH} C_{AH} C_s + k_{A^-} C_{A^-} C_s$$

CATÁLISIS GENERAL ÁCIDA

$$-r_s = k_{AH} C_{AH} C_s$$

La constante cinética de la especie ácida depende de su fuerza ácida (Ley de Brönsted) G_A y α son constantes.

$$k_{AH} = G_A K_{a(AH)}^\alpha$$



$$K_{a(AH)} = \frac{C_{A^-} C_{H^+}}{C_{AH}}$$

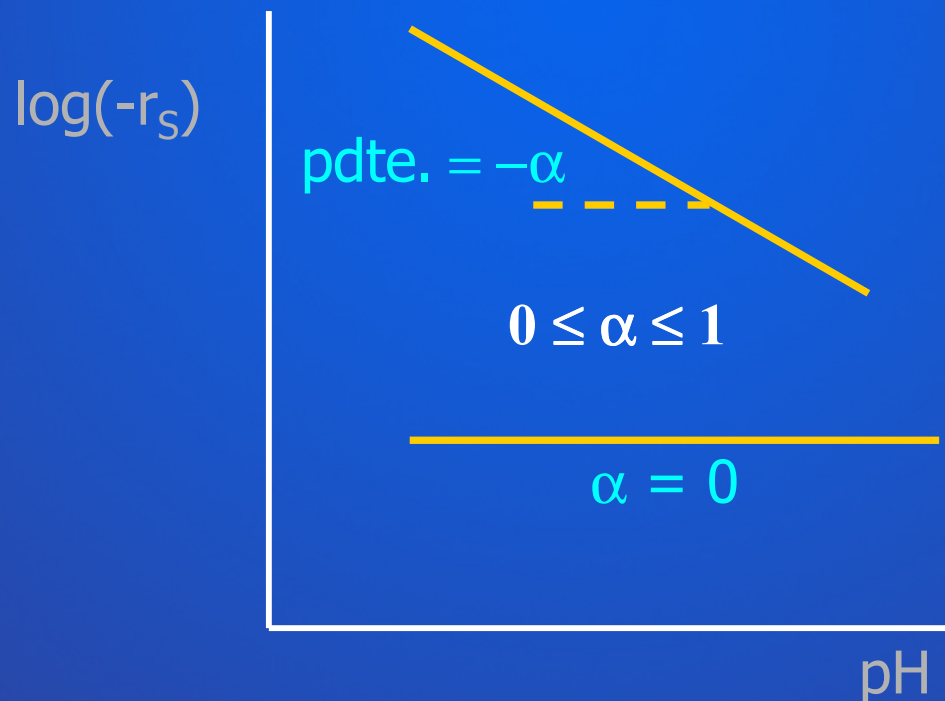
CATÁLISIS POR ÁCIDOS Y POR BASES

CATÁLISIS GENERAL ÁCIDA

$$-r_S = G_A K_{a(AH)}^\alpha C_{AH} C_S = G_A \left(\frac{C_{A^-} C_{H^+}}{C_{AH}} \right)^\alpha C_{AH} C_S = G_A C_{A^-}^\alpha C_{H^+}^\alpha C_{AH}^{1-\alpha} C_S$$

$$\log(-r_S) = \log(G_A C_{A^-}^\alpha C_{AH}^{1-\alpha} C_S) + \alpha \log(C_{H^+})$$

$$\log(-r_S) = \log(G_A C_{A^-}^\alpha C_{AH}^{1-\alpha} C_S) - \alpha \text{pH}$$



CATÁLISIS POR ÁCIDOS Y POR BASES

CATÁLISIS GENERAL BÁSICA

$$-r_S = k_{A^-} C_{A^-} C_S$$

La constante cinética de la especie básica depende de su fuerza básica (Ley de Brönsted) G_B y β son ctes.



$$k_{A^-} = G_B K_{b(A^-)}^\beta$$

$$K_{b(A^-)} = \frac{C_A C_{OH^-}}{C_{A^-}}$$

$$-r_S = G_B K_{b(A^-)}^\beta C_{A^-} C_S = G_B \left(\frac{C_A C_{OH^-}}{C_{A^-}} \right)^\beta C_{A^-} C_S = G_B C_A^\beta C_{A^-}^{1-\beta} C_S C_{OH^-}^\beta$$

$$\log(-r_S) = \log(G_B C_A^\beta C_{A^-}^{1-\beta} C_S) + \beta \log(C_{OH^-})$$

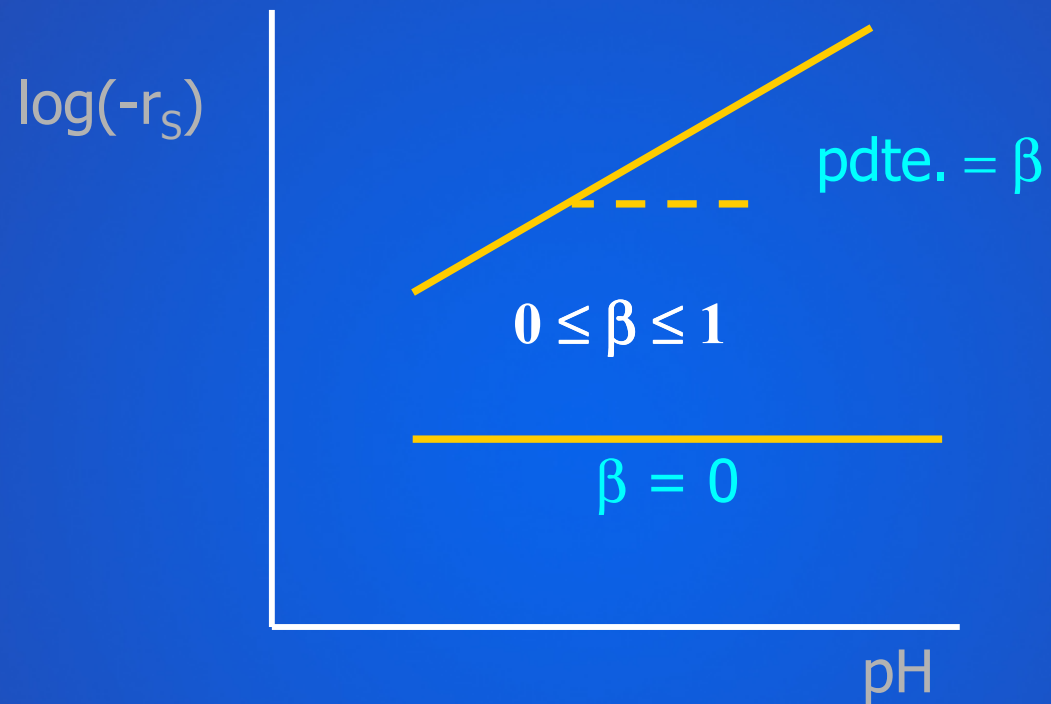
K_w
producto ionico

$$\log(-r_S) = \log(G_B C_A^\beta C_{A^-}^{1-\beta} C_S K_w^\beta) - \beta \log(C_{H^+})$$

$$\log(-r_S) = \log(G_B C_A^\beta C_{A^-}^{1-\beta} C_S K_w^\beta) + \beta \text{pH}$$

CATÁLISIS POR ÁCIDOS Y POR BASES

CATÁLISIS GENERAL BÁSICA



CATÁLISIS POR ÁCIDOS Y POR BASES

ESTRATEGIAS PARA LA DISCRIMINACIÓN ENTRE CATÁLISIS ESPECÍFICA O GENERAL

$$-r_s = k_e C_s + k_{H^+} C_{H^+} C_s + k_{OH^-} C_{OH^-} C_s + k_{AH} C_{AH} C_s + k_{A^-} C_{A^-} C_s$$

CATÁLISIS ÁCIDA

Ácido(AH) ↑↑↓↓

pH = cte

$C_{A^-} = cte$

Disolución tamponada

$(-r_s)$ varía \Rightarrow GENERAL

$(-r_s)$ constante \Rightarrow ESPECÍFICA

CATÁLISIS BÁSICA

Base(B) ↑↑↓↓

pH = cte

$C_{AH} = cte$

Disolución tamponada

$(-r_s)$ varía \Rightarrow GENERAL

$(-r_s)$ constante \Rightarrow ESPECÍFICA

CATÁLISIS POR ÁCIDOS Y POR BASES

EJEMPLO (II)

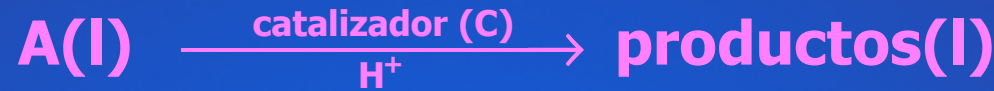
Se ha estudiado en un reactor discontinuo la descomposición irreversible del reactivo A líquido a 20 °C en presencia de HCl que actúa como catalizador. Se han obtenido los siguientes datos de la constante cinética en función de la concentración de HCl utilizada

$C_{\text{HCl}} \cdot 10^3, \text{ mol l}^{-1}$	20,05	40,25	60,20	80,25
$k_{\text{aparente}} \cdot 10^4, \text{ s}^{-1}$	3,841	5,090	6,616	7,854

1. Determine el orden de reacción con respecto al catalizador y determine las constantes cinéticas de la reacción catalizada y de la reacción no catalítica.
2. Determine el tiempo necesario para alcanzar un 70% de conversión del reactivo A si la reacción se lleva a cabo en presencia de una concentración de catalizador de $5,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ y compare este valor con el obtenido para la misma conversión en ausencia de catalizador.

CATÁLISIS POR ÁCIDOS Y POR BASES

EJEMPLO (II)



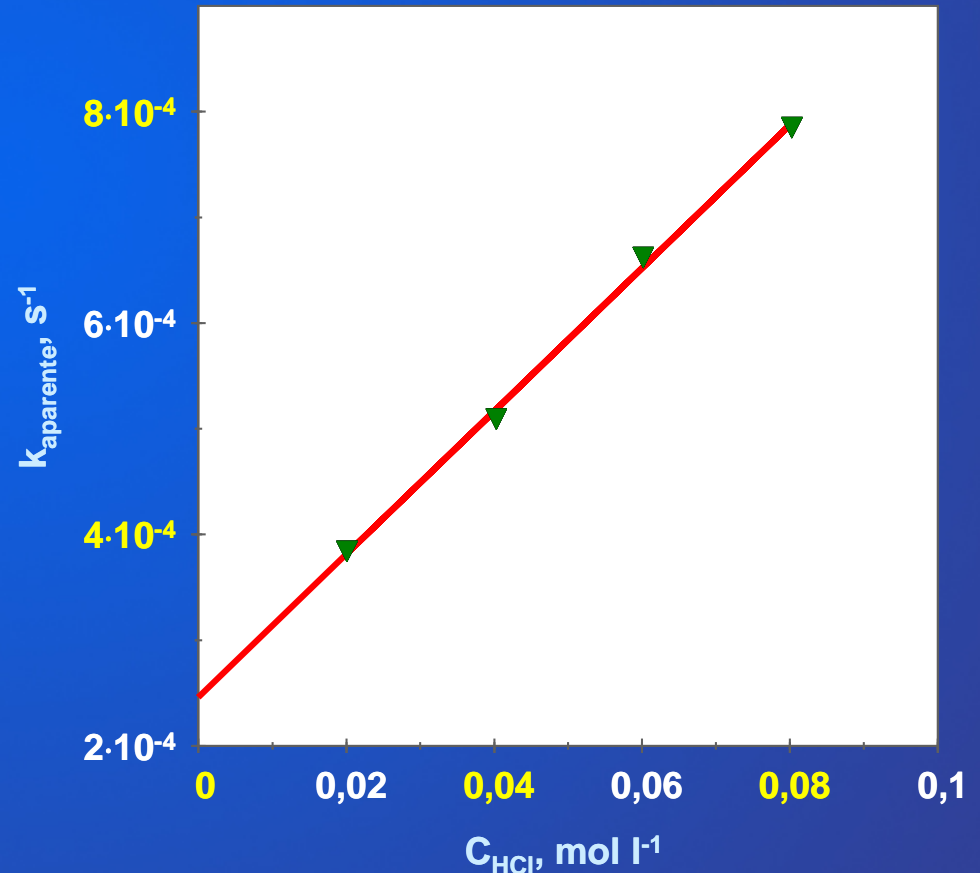
reactor
discontinuo

$$\begin{aligned} -r_A &= -\frac{dC_A}{dt} = k_e C_A^{n_A} + k_{H^+} C_{H^+}^{n_C} C_A^{n_A} = (k_e + k_{H^+} C_{H^+}^{n_C}) C_A^{n_A} = \\ &= k_{\text{aparente}} C_A^{n_A} \quad \quad \quad k_{\text{aparente}} = (k_e + k_{H^+} C_{H^+}^{n_C}) \end{aligned}$$

De acuerdo a las unidades de la constante cinética aparente (proporcionadas como dato) el orden de reacción con respecto al reactivo A es la unidad.

SOLUCIÓN

$$\begin{aligned} k_{\text{aparente}} \text{ vs } C_{H^+} &\Rightarrow \text{línea recta} \Rightarrow n_C = 1 \\ \text{pdte.} &= k_{H^+} = 2,46 \cdot 10^{-4} \text{ l mol}_{H^+}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ \text{o.o.} &= k_e = 6,76 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ l mol}_{H^+}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$



CATÁLISIS POR ÁCIDOS Y POR BASES

EJEMPLO (II)

¿Cuál es el tiempo necesario para alcanzar un 70% de conversión del reactivo A para $C_{H^+} = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$?

$$k_{\text{aparente}} = (k_e + k_{H^+} C_{H^+}) = 6,18 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_{\text{aparente}} C_A \quad -\ln(1 - X_A) = k_{\text{aparente}} t$$

$$t = \frac{-\ln(1 - X_A)}{k_{\text{aparente}}} = -\frac{\ln(1 - 0,7)}{6,18 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} = 1950 \text{ s}$$

¿Cuál es el tiempo necesario para alcanzar un 70% de conversión del reactivo A sin catalizador?

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_e C_A \quad -\ln(1 - X_A) = k_e t$$

$$t = \frac{-\ln(1 - X_A)}{k_e} = -\frac{\ln(1 - 0,7)}{6,18 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} = 4902 \text{ s}$$

CATÁLISIS POR ÁCIDOS Y POR BASES

EJEMPLO (II)

En un reactor discontinuo se lleva a cabo en fase líquida a 100 °C, la reacción irreversible elemental $2A \rightarrow B$, catalizada por un protón procedente del ácido sulfúrico (orden respecto al catalizador es la unidad).

Se dispone de los siguientes datos experimentales:

- Cuando la concentración inicial de A es 10 mol l^{-1} y la protones es $0,01 \text{ mol l}^{-1}$, se alcanza una conversión de A del 44,44% al cabo de 20 minutos
 - Cuando la concentración inicial de A es 10 mol l^{-1} y la protones es $0,05 \text{ mol l}^{-1}$, se alcanza una conversión del 70,6% a los 20 minutos
1. Deducir la expresión de variación de la conversión de A con el tiempo.
 2. Calcular las constantes cinéticas de la reacción homogénea no catalizada y de la reacción homogénea catalizada.

CATÁLISIS POR ÁCIDOS Y POR BASES



EJEMPLO (II)



$$-r_A = -\frac{1}{2} \frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^2$$



$$-r_A = -\frac{1}{2} \frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2 C_{H^+}$$

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = 2(k_1 + k_2 C_{H^+}) \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + 2(k_1 + k_2 C_{H^+})t \quad \frac{X_A}{1 - X_A} = 2C_{A0}(k_1 + k_2 C_{H^+})t$$

$$X_A = 0,4444 \quad C_{A0} = 10 \text{ mol l}^{-1} \quad t = 20 \text{ min} \quad C_{H^+} = 0,01 \text{ mol l}^{-1}$$

$$X_A = 0,706 \quad C_{A0} = 10 \text{ mol l}^{-1} \quad t = 20 \text{ min} \quad C_{H^+} = 0,05 \text{ mol l}^{-1}$$

SOLUCIÓN

$$k_1 = 0,001 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 0,1 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$$

TEMA 5. CATÁLISIS HOMOGÉNEA