



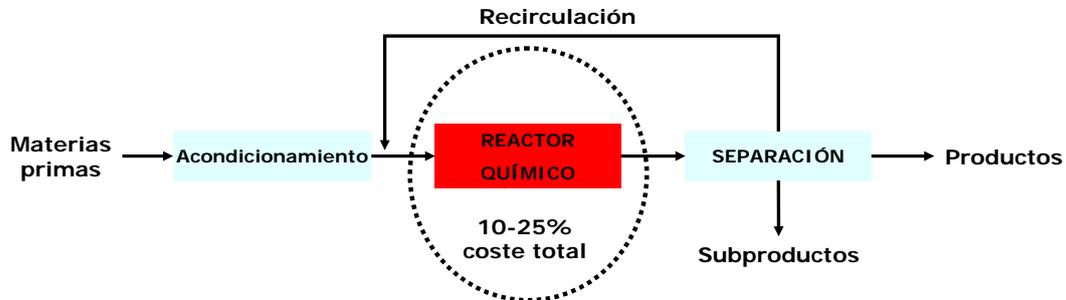
La Ingeniería de las Reacciones Químicas es la rama de la Ingeniería que estudia las reacciones químicas a escala industrial. Su objetivo es el diseño y funcionamiento adecuado de los reactores químicos.

(O. Levenspiel, 1962)



Como definió O. Levenspiel en 1962 “La Ingeniería de las Reacciones Químicas es la rama de la Ingeniería que estudia las reacciones químicas a escala industrial. Su objetivo es el diseño y funcionamiento adecuado de los reactores químicos”.

La ingeniería de las reacciones químicas se basa en los conceptos cinéticos y termodinámicos de la reacción química aplicados a nivel industrial, para diseñar y hacer funcionar correctamente aquel equipo donde debe tener lugar, el cual se denomina REACTOR QUÍMICO.



El reactor químico es el núcleo del proceso químico

INGENIERÍA DE LA REACCIÓN QUÍMICA

La ingeniería de la reacción química se ocupa de la etapa de tratamiento químico del proceso que en muchos casos es la etapa más significativa del mismo, es decir, la que decide económicamente la posibilidad de llevarlo a cabo.

- **Objetivo:** estudio de las reacciones químicas con vistas al diseño y funcionamiento de los **REACTORES** en los que se llevarán a cabo a escala industrial con seguridad y economía.
- Elección del:
 - tipo de reactor
 - cálculo del tamaño
 - determinar condiciones de funcionamiento.



REACTOR: instalación en la que se realiza a escala industrial una reacción química, con seguridad y economía.

- ✓ **elección del tipo de reactor:** asegurar el tipo de contacto de los reactivos en el interior del reactor, para conseguir la mezcla deseada de las fases presentes.
- ✓ **cálculo del tamaño:** garantizar el suficiente tiempo de contacto entre las sustancias y con el catalizador en su caso, para conseguir el avance deseado de la reacción.
- ✓ **determinación de condiciones de funcionamiento:** permitir condiciones de presión, temperatura y composición de modo que la reacción tenga lugar de acuerdo a la termodinámica y cinética de la reacción.

CLASIFICACIÓN DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

•Según el número de ecuaciones estequiométricas necesarias para representarla.



•Según el tipo de fases en contacto



Las reacciones químicas pueden ser simples o múltiples en función de que sea necesario una o más ecuaciones estequiométricas para definir el proceso.

Llamamos reacciones reversibles a aquellas en que una vez alcanzado el equilibrio coexisten reactivos y productos en el medio de reacción, e irreversibles a aquellas en que todos los reactivos se transforman en productos (constante de equilibrio elevada).

Cuando a partir de un mismo reactivo pueden obtenerse más de un producto, puede ser o por que haya una serie de reacciones concatenadas donde los productos de una son reactivos de la siguiente de manera que la proporción entre los diversos productos vendrá dada por el valor relativo de las diferentes constantes de equilibrio. Otra posibilidad es que pueden darse varias reacciones en paralelo, reacciones competitivas, siendo la proporción entre los diferentes productos función de las diferentes velocidades de reacción.

Según el tipo de contacto entre las fases que intervienen en una reacción esta puede ser:

✓Homogénea: si todos los componentes son miscibles.

✓Heterogénea: si alguno de los componentes no es miscible y pueden apreciarse interfases en el sistema.

Otro de los factores a tener en cuenta a la hora de estudiar un proceso con reacción química es si se realiza en presencia de catalizadores o no.



CINÉTICA DE REACCIONES

- ◆ Termodinámica: ΔH , ΔG y K_{eq} .
- ◆ Cinética: $v_{reac.} = f(T^a, [], \dots)$

Variables que afectan a la velocidad de reacción

- ✓ Presión
- ✓ Temperatura
- ✓ Composición de la mezcla



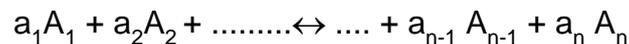
El diseño de un reactor químico para una reacción vendrá condicionado por:

- ✓ conocimiento termodinámico: información calor de reacción y cte. de equilibrio.
- ✓ conocimiento cinético: permite determinar la velocidad de la reacción y estudiar la influencia sobre ella de la temperatura, concentraciones, etc...

Variables que afectan a la velocidad de reacción

- ✓ Presión
- ✓ Temperatura
- ✓ Composición de la mezcla

Si tenemos una mezcla homogénea de n sustancias en la que tiene lugar la reacción simple.





● Balance del reactivo limitante A_i



● Ecuación de velocidad: $V = \text{cte}$, $T^a = \text{cte}$, $P = \text{cte}$, $[] \neq f(x)$

$$v_{\text{reac}} = - \frac{1}{V} \frac{1}{a_i} \frac{dX_{A_i}}{dt} = f(X_{A_i})$$

v_{reac} = variable intensiva independiente de cualquier producto o reactivo al que se refiera.
 $f(X_{A_i})$ <> expresión empírica

Denominamos reactivo limitante a aquel que controla el desarrollo del proceso al encontrarse en cantidades subestequiométricas con respecto a los demás. En el caso de que la mezcla sea heterogénea, el reactivo limitante suele ser aquel que se encuentra en fase sólida. El balance de masas debe hacerse referido al reactivo limitante

$$\text{Entrada}_A - \text{Salida}_A + \text{Generación}_A - \text{Consumo}_A = \text{Acumulación}_A$$

Se define como velocidad de reacción referida al reactivo limitante para un sistema cerrado de volumen V , isoterma, de presión cte. y de composición uniforme donde transcurre la reacción simple genérica considerada anteriormente:

$$v_r = - 1/V \cdot 1/a \cdot dX_A/dt = f(X_A)$$

donde la función $f(X_A)$ representa la ecuación empírica de velocidad, expresada en función de las concentraciones del reactivo limitante.

Para el caso más sencillo:

- ✓ reacción simple
- ✓ una sola ecuación estequiométrica
- ✓ la conversión de reactivo limitante (A), X_A

la ecuaciones de diseño se reducen a:

- ✓ Balance del reactivo limitante A
- ✓ Ecuación de velocidad.

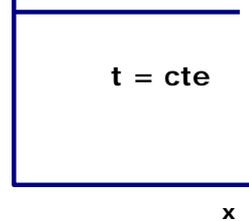
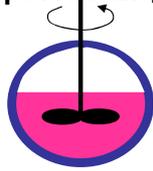
El balance debe aplicarse a intervalos de espacio y tiempo en los que la temperatura y la composición de la mezcla reaccionante pueden considerarse constantes.

La velocidad de reacción es una variable intensiva independiente de cualquier producto o reactivo al que se refiera.

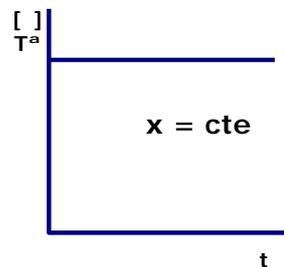
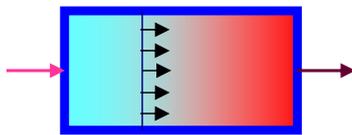


□ Grado de mezcla

✓ Mezcla perfecta: $[] \neq f(x), T^a \neq f(x)$. $[]$
 T^a



✓ Flujo de pistón: $[] = f(x), T^a = f(x)$.



DISEÑO DE REACTORES

Para describir un reactor químico para un sistema homogéneo hay que especificar:

Grado de mezcla: Las dos situaciones limites son:

✓ **Mezcla perfecta:** implica composición y temperaturas uniformes en todo el volumen ocupado por la mezcla reaccionante en el interior del reactor.

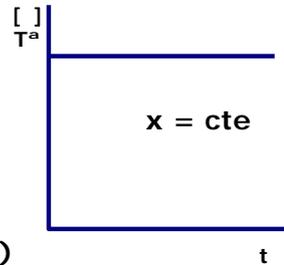
✓ **Flujo de pistón:** implica la circulación de la mezcla reaccionante por un tubo con perfil radial plano de velocidad, temperatura y composición.

Reactores ideales: los que corresponden a estas dos situaciones limites. Estos reactores se representan por un tanque perfecto agitado y por un tubo por el que circula la mezcla reaccionante a gran velocidad

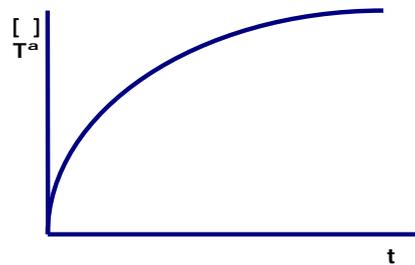


□ Régimen de funcionamiento

✓ Estacionario: $(c, x, T, P, \dots) \neq f(t)$



✓ No estacionario: $(c, x, T, P, \dots) = f(t)$



Régimen de funcionamiento

✓ **Régimen estacionario**: las condiciones en cualquier punto no varían con el tiempo $(c, x, T, P, \dots) \neq f(t)$

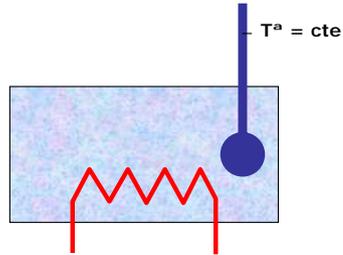
✓ **Régimen no estacionario**: las condiciones varían en función del tiempo. $(c, x, T, P, \dots) = f(t)$

□ Intercambio de energía con el exterior

✓ **Isotermo:** $T^a = \text{cte}$

Exotérmica $\Delta H < 0 \Rightarrow$ enfriar

Endotérmica $\Delta H > 0 \Rightarrow$ calentar



✓ **Adiabático:** $T^a \neq \text{cte}$

Exotérmica $\Delta H < 0 \Rightarrow \Delta T > 0$

Endotérmica $\Delta H > 0 \Rightarrow \Delta T < 0$



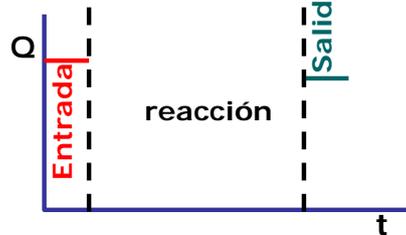
Intercambio de energía con el exterior.

✓ **Isotermo:** intercambia calor con el exterior para que la temperatura se mantenga constante en todo el volumen del reactor.

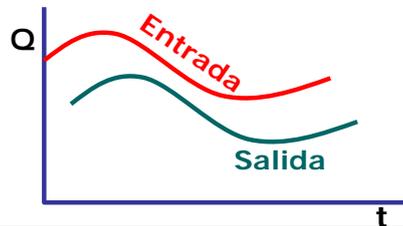
✓ **Adiabático:** no intercambia calor con el exterior por lo que la temperatura no se mantendrá cte.

□ Intercambio de la materia con el exterior

- Discontinuo: $Q(\text{entrada})_{\text{inicial}}$; $Q(\text{salida})_{\text{final}}$



- Continuo: $Q(\text{entrada})$; $Q(\text{salida})$



Intercambio de la materia con el exterior:

✓ **Discontinuo**: no intercambia materia con el exterior sino que se carga inicialmente con la mezcla reaccionante y se descarga una vez transcurrido el tiempo adecuado.

✓ **Continuo**: los caudales totales másicos de entrada y de salida son iguales (hay intercambio de materia).



● CONDICIONES:

- [] y/o T^a no constantes en el tiempo (régimen no estacionario).
- Volúmenes de producción moderados.
- Procesos de carga/descarga y acondicionamiento.
- Los términos de entrada y salida no existen.

● VENTAJAS:

- Alta conversión por unidad de volumen.
- Moderados costes de instalación y puesta en marcha.
- Flexibilidad de operación.
- Acondicionamiento en vacío.

● DESVENTAJAS:

- Altos costes de operación.
- Variación en la calidad de los productos obtenidos.

REACTOR DISCONTINUO

El reactor discontinuo trabaja siempre en régimen no estacionario, variando por ello las propiedades del sistema a lo largo del proceso de reacción.

Los términos de entrada y salida del reactor no se tienen en cuenta dado que el tiempo "CERO" del proceso es el momento de iniciarse la reacción (posterior a la etapa de carga), la cual transcurre hasta el momento en que se descarga el sistema, momento que suele aprovecharse para el acondicionamiento del sistema (limpieza, modificaciones, reparaciones, mantenimiento, etc.)

Son sistemas que trabajan por ciclos

carga-reacción-descarga- acondicionamiento

en los cálculos de duración del ciclo de producción hay que computar el tiempo de carga-descarga-acondicionamiento.

Suelen utilizarse para producciones pequeñas en las cuales la reacción presenta altos grados de conversión por unidad de volumen, flexibilidad de operación, pues pueden cambiarse las condiciones de un ciclo a otro lo cual provoca por el contrario una variabilidad de la calidad del producto obtenido.

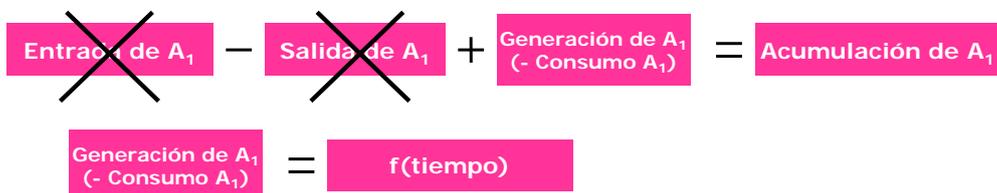
Los costes de instalación y puesta en marcha suelen ser moderados, en contra de lo que sucede con los de operación que son altos.



Conversión fraccional : cociente entre el variación del n° de moles de A₁ y los moles que existían inicialmente del reactivo limitante

$$X_i = \frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}} = 1 - \frac{n_i}{n_{i0}}$$

• **Balace del reactivo limitante A₁**

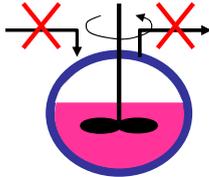


Conversión fraccional: cociente entre el variación del n° de moles de A₁ y los moles que existían inicialmente.

$$X_i = (n_{i0} - n_i) / n_{i0} = 1 - n_i / n_{i0}$$

La conversión habrá que referirla al **reactivo limitante**. No existen los términos entrada y salida.

Los términos generación y consumo sufren variación con el tiempo.



***FASES:**

gas; gas/líquido; gas/sólido; gas/líquido/sólido; líquido; líquido/sólido.

***USOS:**

Producciones discontinuas, bajos volúmenes de producción.

***VENTAJAS:**

Alta conversión por unidad de volumen, flexibilidad de operación.

***DESVENTAJAS:**

Altos costes de operación, variabilidad de calidad.

***EJEMPLOS:**

Farmacoquímica, Química Fina, Fermentación.

•Ecuación de velocidad

$$v_{\text{reac}} = \frac{n_{A_0}}{V} \frac{1}{a} \frac{dX_{A_1}}{dt} = f(X_{A_1})$$

$t_R =$ tiempo de reacción
 $X_{A_1} =$ conversión fraccional del Reactivo limitante para t_R

$$t_R = \frac{[A_0]}{a_i} \int_0^{X_{A_1}} \frac{dX_{A_1}}{f(X_{A_1})}$$

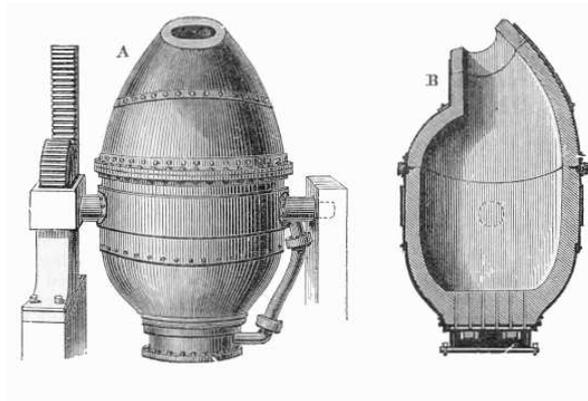
Un reactor discontinuo de mezcla perfecta es un recipiente con un sistema de agitación eficiente que permite que las condiciones en todos los puntos del reactor sean los mismos en cada instante. Como todo sistema discontinuo trabaja en condiciones no estacionarias existiendo un proceso de carga (inicio) y de descarga (final) además de unas labores de acondicionamiento. Se caracterizan por la sencillez de los equipos y el pequeño equipo experimental necesario, lo cual favorece el bajo coste de los sistemas.

Generalmente se utilizan para realizar reacciones en fase fluida (gaseosa, líquida o pulverulenta), con altas tasas de conversión por unidad de volumen y flexibilidad de operación.

Están indicados para pequeñas producciones en las cuales existe una gran variabilidad en las condiciones del producto obtenido tanto en lo que se refiere a sus especificaciones como al volumen de producción.

Se efectúa el balance del reactivo limitante en todo el volumen del reactor (T^a y concentración iguales en todo el volumen) y los términos de entrada y salida no existen

CONVERTIDOR BESSEMER

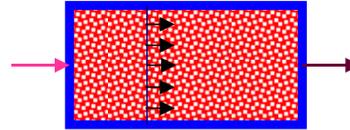


Reactor discontinuo de mezcla perfecta, con agitación neumática. Se utiliza para obtener aceros a partir de arrabio y chatarra.

El convertidor Bessemer es un reactor discontinuo de afinado de acero, consistente en un recipiente basculante que se carga con arrabio, chatarra, etc. para mediante una reacción de oxidación eliminar las impurezas del arrabio y convertirlo en acero. Es un proceso rápido pues apenas dura unos minutos, y que una vez finalizado se procede al giro del convertidor para la eliminación de la escoria (óxidos de las impurezas) sobrenadante, y posteriormente el acero afinado.



- ✗ **FASES:**
gas/sólido; líquido/sólido.
- ✗ **USOS:**
Lecho fijo, reactor semicontinuo.
- ✗ **VENTAJAS:**
Alta conversión por unidad de volumen, flexibilidad de operación.
- ✗ **DESVENTAJAS:**
Altos costes de operación.
- ✗ **EJEMPLOS:**
Reactores catalíticos, descomposiciones térmicas.



• Ecuación de velocidad

Reactivo limitante: lecho fijo

Reactivo limitante:

componente corriente de alimentación

$$t_R = \frac{[A_o]}{a_i} \int_0^{X_{A_i}} \frac{dX_{A_i}}{f(X_{A_i})}$$

$$\tau_R = \frac{[A_i]_0}{a_i} \int_0^{X_{A_i}} \frac{dX_{A_i}}{f(X_{A_i})}$$

Al igual que el resto de los reactores discontinuos los RDFP trabajan en regimen no estacionario estando constituidos por un sólido poroso a cuyo traves (lecho fijo) se desplaza un fluido. Suelen emplearse en reacciones catalizadas por sólidos y para la descomposición térmica de sustancias.



Torres de adsorción

Reactor discontinuo de flujo pistón, para la purificación de gases por adsorción de las impurezas en un sólido adsorbente (gel de sílice, carbón activo, alúmina, tamiz molecular, ...)

Las torres de adsorción son un ejemplo de reactor discontinuo de flujo pistón donde la fase fluida (gas o líquido) pasa a través del lecho adsorbente contenido en la columna.

Una vez que la columna está próxima a su agotamiento (capacidad de adsorción) el caudal de fase fluida se deriva a una segunda columna donde tiene lugar el proceso de adsorción hasta que se agota, momento en que la primera está en condiciones de ser utilizada al haber sido regenerada o sustituida.



● **CONDICIONES:**

- [] y/o T^a constantes en el tiempo (régimen estacionario).
- Tiempo espacial o tiempo de residencia.
- Grandes volúmenes de producción.
- Flujos de entrada y salida.

● **VENTAJAS:**

- Alta velocidad de reacción.
- Moderados costes por unidad de producto.
- Gran homogeneidad de producción.
- Fácilmente automatizables.

● **DESVENTAJAS:**

- Altos costes de instalación.
- Poca versatilidad.

REACTOR CONTINUO

El reactor continuo trabaja en régimen estacionario, donde los procesos de carga y descarga se realizan mediante corrientes de entrada y salida y no variando las propiedades del sistema a lo largo del proceso de reacción.

Al no haber un instante inicial al que referir el resto del proceso, no suele hablarse de tiempo de reacción sino de tiempo espacial o de tiempo de residencia.

Suelen utilizarse para grandes producciones en las que la reacción presenta altas velocidades de reacción. Cualquier cambio en la alimentación o en el proceso tarda en ser asumido por el sistema, por lo que resultan poco versátiles, aunque el producto obtenido es muy homogéneo y el sistema en si mismo fácilmente automatizable.

Los costes de instalación y puesta en marcha suelen ser elevados, en contra de lo que sucede con los de operación que son bajos, por lo que repercuten poco en el precio final del producto.



Conversión fraccional : cociente entre el variación del caudal molar del reactivo limitante A_i a la entrada y a la salida del reactor

$$X_{A_i} = \frac{F_{A_{i0}} - F_{A_i}}{F_{A_{i0}}}$$

• **Balance del reactivo limitante A_i**

$$\text{Entrada de } A_i - \text{Salida de } A_i + \text{Generación de } A_i \text{ (- Consumo } A_i) = \text{Acumulación de } A_i$$

• **Tiempo espacial**

$$\tau \text{ (s)} = \frac{V_{\text{Reactor}} \text{ (m}^3\text{)}}{Q \text{ (m}^3\text{/s)}}$$

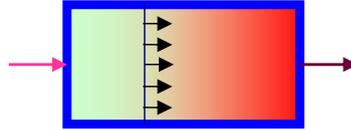
Conversión fraccional: cociente entre el variación del caudal molar del reactivo limitante A_i a la entrada y a la salida del reactor.

$$X_{A_i} = (F_{A_{i0}} - F_{A_i}) / F_{A_{i0}} = 1 - F_{A_i} / F_{A_{i0}}$$

La conversión habrá que referirla al **reactivo limitante**. Existen los términos entrada, salida, generación y consumo, pero no el de acumulación.

Los términos generación y consumo no sufren variación con el tiempo.

Se habla de tiempo espacial o tiempo de residencia hidráulico y es el cociente entre el volumen del reactor y el caudal volúmico.



✘ **FASES:**

gas; gas/líquido; gas/sólido; líquido; líquido/sólido.

✘ **USOS:**

Reacciones a gran escala, alta velocidad de reacción, alta temperatura.

✘ **VENTAJAS:**

Alta conversión por unidad de volumen, bajos costes de operación, buena transferencia de calor.

✘ **DESVENTAJAS:**

Gradientes de temperatura, necesidad de paradas de acondicionamiento.

✘ **EJEMPLOS:**

Altos hornos, digestores aerobios, oxidación NO.

Un reactor continuo de flujo pistón (PFR) es un recipiente de simetría de revolución, generalmente cilíndrico, en el que se supone que las condiciones en todos los puntos de una misma sección transversal al eje principal del reactor son los mismos en todo instante. Como todo sistema continuo trabaja en condiciones estacionarias existiendo una corriente de entrada (alimentación) y otra de salida (desagüe). El acondicionamiento del sistema suele ser realizado con las instalaciones paradas, lo cual hace de las labores de mantenimiento preventivo sean cruciales en este tipo de sistemas.

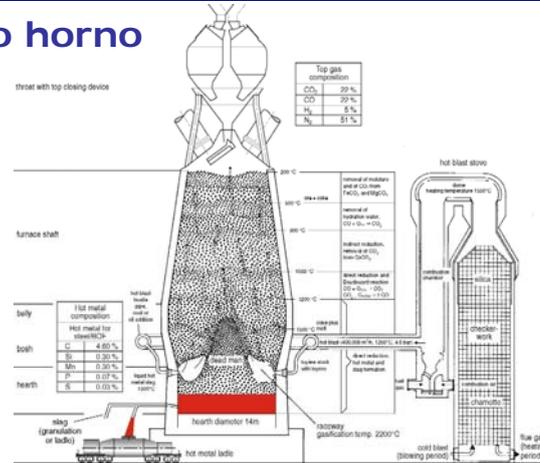
Se caracterizan por la complejidad de los equipos y el equipo experimental necesario relativamente sofisticado, lo cual favorece el alto coste de los sistemas.

Generalmente se utilizan para realizar reacciones en fase fluida (gaseosa, líquida o pulverulenta), con altas velocidades de reacción.

Están indicados para grandes producciones en las cuales no existe gran variabilidad ni en las condiciones de reacción ni en las del producto obtenido.

Al ser grandes los volúmenes de producción los costes repercutidos por el precio de las instalaciones en el producto final es muy bajo.

Alto horno



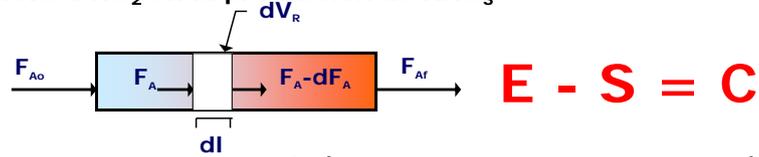
Reactor continuo de flujo pistón, para la obtención de arrabio a partir de menas de hierro, coque y caliza. El aire insuflado por toberas alcanza temperaturas muy altas (reacciones de oxidación, y la fusión del metal)

El alto horno es un reactor continuo de flujo pistón donde los reactivos sólidos (mineral de hierro, coque y caliza) se alimentan por la zona superior y van desplazándose hacia el fondo por acción de la gravedad, transformándose en arrabio (hierro con alto contenido en carbono y otros elementos impurificadores) y escoria (mezcla de óxidos). En contracorriente se alimenta aire que actúa de agente oxidante del carbono dando lugar a CO y energía, el primero es el agente reductor de los óxidos de hierro y la energía permite que se realicen las reacciones a velocidad adecuada y obtener el arrabio en estado líquido, lo cual permite su separación de las escorias sólidas de menor densidad. Por la boca del horno salen los gases producidos por la combustión y reducción de la carga alimentada.

El motivo por el cual la sección del alto horno no es cilíndrica sino de doble tronco de cono es por que el volumen de la mezcla reactivos productos y residuos no es constante, sino que en una primera etapa (en sentido descendente) los reactivos aumentan de volumen y por ello la sección útil del reactor. Posteriormente comienza el proceso de fusión de la mezcla, lo cual significa una disminución del volumen y de la sección.



- Reacciones gaseosas a gran escala y en algunas reacciones en fase líquida.
Ejemplo: Oxidación NO a NO₂ en la producción de HNO₃



- Efectuar los cálculos con respecto a dV_R (Incremento del Volumen de reactor)

$$F_A \cdot dt - (F_A - dF_A) \cdot dt = v_{\text{reac}} \cdot dV_R \cdot dt \quad \Rightarrow \quad dF_A = v_{\text{reac}} \cdot dV_R$$

$$X_A = \frac{F_{A_0} - F_A}{F_{A_0}} = 1 - \frac{F_A}{F_{A_0}} \quad dX_A = -\frac{dF_A}{F_{A_0}} \quad ; \quad -dF_A = F_{A_0} \cdot dX_A \quad -F_{A_0} \cdot dX_A = v_{\text{reac}} \cdot dV_R$$

$$V_R = F_{A_0} \int_{X_{A_f}}^{X_{A_0}} \frac{dX_{A_i}}{v_{\text{reac}}(X_{A_i})} \quad \xrightarrow{\tau_R = \frac{V_R}{Q} = \frac{V_R}{F_{A_0}/[A_1]_0}} \quad \tau_R = [A_1]_0 \int_{X_{A_f}}^{X_{A_0}} \frac{dX_{A_i}}{v_{\text{reac}}(X_{A_i})}$$

τ_R = tiempo espacial = tiempo que emplea un elemento de volumen de reactivo en recorrer la longitud "L" del reactor

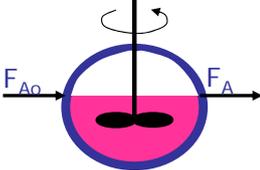
Se aplica el balance general del reactivo limitante extendido a un elemento dV del reactor en dirección axial y a la unidad de tiempo y sin acumulación (sólo se considera cuando se alcanza el estado estacionario).

$$F_A \cdot dt - (F_A + dF_A) \cdot dt + v_r \cdot dV_R \cdot dt = 0 \quad dF_A + v_r \cdot dV_R = 0$$

Aplicando la expresión de la conversión fraccional y del tiempo espacial se tiene

$$\tau_r = - [A_1]_0 \int_0^{X_{A_i}} dX_{A_i} / f(X_{A_i})$$



- 
- ✗ **FASES:**
gas/líquido; líquido; líquido/sólido.
 - ✗ **USOS:**
Velocidades medias de reacción, bajas temperaturas de reacción.
 - ✗ **VENTAJAS:**
Buen control de temperatura, simplicidad de construcción, bajos costes de operación.
 - ✗ **DESVENTAJAS:**
Baja conversión por unidad de volumen.
 - ✗ **EJEMPLOS:**
Reactores anaerobios, producción de compuestos orgánicos.

Un reactor continuo de mezcla perfecta (CSTR) es un recipiente con un sistema de agitación eficiente que permite que las condiciones en todos los puntos del reactor sean los mismos en cada instante. Como todo sistema continuo trabaja en régimen estacionario existiendo una corriente de entrada (alimentación) y otra de salida (desagüe), siendo las condiciones invariantes con el tiempo.

Están indicados para sistemas de reacción con velocidades de reacción medias y bajas temperaturas, permitiendo un buen control de la temperatura del sistema siendo sencillos de construcción y de bajos costes de operación, alcanzandose bajas conversiones por unidad de volumen.



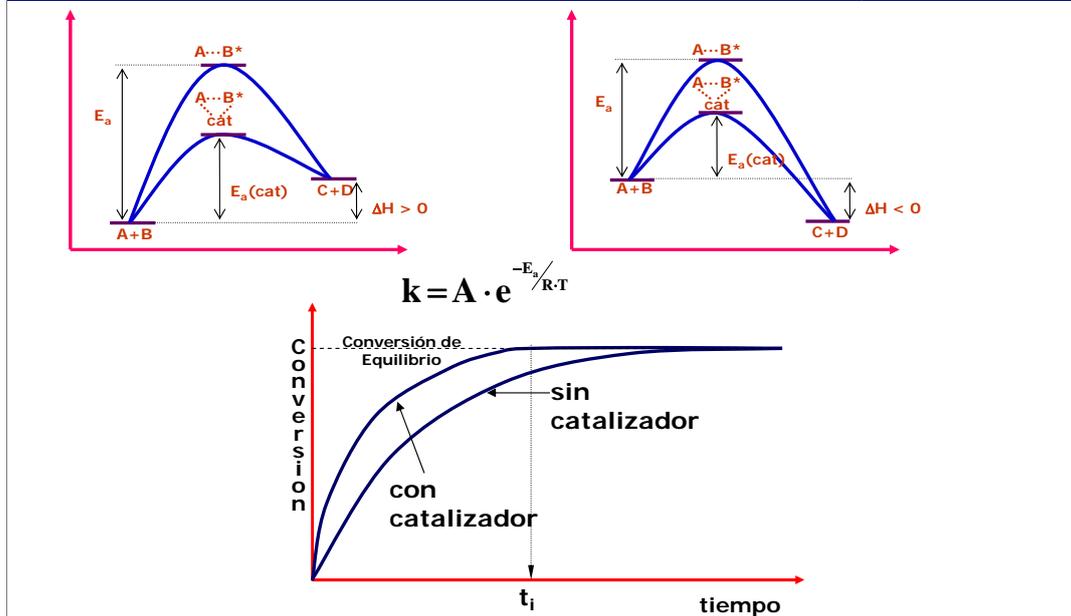
- Condiciones dentro del reactor iguales que a la salida

$$F_{A_{i0}} - F_{A_i} + f(X_{A_i}) \cdot V_R = 0 \quad \xrightarrow{F_{A_i} = F_{A_{i0}} (1 - X_{A_i})} \quad V_R = \frac{F_{A_{i0}} \cdot X_{A_i}}{f(X_{A_i})}$$

$$\tau_R = \frac{[A_i]_0}{a_i} \frac{X_{A_i}}{f(X_{A_i})}$$

τ_R = tiempo espacial = tiempo medio que permanece un elemento de volumen de reactivo en el interior del reactor

En un CSTR las condiciones del sistema (temperatura, composición, etc.) no varían ni con el tiempo ni con la posición, de manera que no podemos hablar estrictamente de avance de reacción a nivel macroscópico, siendo el tiempo de reacción igual al tiempo de retención hidráulico. El avance de reacción se comprende si lo explicamos a nivel microscópico suponiendo un elemento de volumen que entra en el reactor y permanece en promedio en el mismo un tiempo igual al del tiempo de retención hidráulica.



Un catalizador es una entidad que **cambia la velocidad de reacción química**, tomando parte íntimamente en ella, pero sin llegar a ser un producto.

La acción principal es la reducción de la barrera de energía potencial que los reactantes deben pasar para formar los productos.

La introducción del catalizador idóneo en el sistema debe afectar favorablemente a los valores de **A** y **E** de la ecuación de Arrhenius.

$$k = A \cdot e^{-E/kT}$$

La presencia del catalizador se limita a aumentar la velocidad de reacción, pero no modifica en modo alguno las variables termodinámicas:

1. No puede llevar a cabo reacciones termodinámicamente imposibles.
2. No altera la constante de equilibrio.
3. No influye en el calor de reacción, pues éste sólo depende de los reactantes y productos.



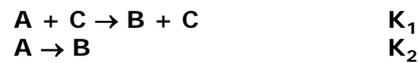
REACCIONES CATALÍTICAS HOMOGÉNEAS

- Todas las sustancias involucradas en la reacción están en la misma fase (generalmente líquida).
- La velocidad de reacción se expresa en moles de una sustancia producida o consumida por unidad de tiempo y de volumen de mezcla reaccionante (con catalizador incorporado).
- Tipos:

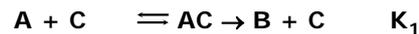
- el reactante A se transforma de forma irreversible en B, en presencia del catalizador:



- la reacción esté acompañada por otra que transcurre sin el concurso del catalizador:



- formación de un compuesto intermedio, que se descompondrá en el producto regenerando el catalizador:



TIPOS DE REACCIONES CATALÍTICAS

a) Reacción catalítica homogénea: suelen llevarse a cabo en fase líquida.

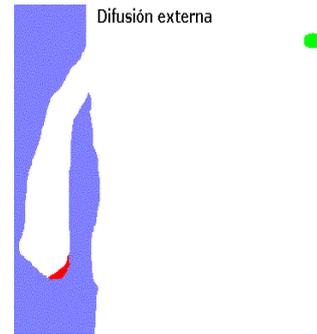
La velocidad de reacción se expresa en moles de una sustancia producida o consumida por unidad de tiempo y de volumen de mezcla reaccionante (con catalizador incorporado).



REACCIONES CATALÍTICAS HETEROGÉNEAS

Las reacciones tienen lugar en la superficies de los catalizadores sólidos, transcurren a través de una serie de etapas químicas y físicas que son las que siguen:

- ❑ Difusión exterior de los reactantes desde el fluido hasta la superficie del catalizador.
- ❑ Difusión interior a través de los poros del catalizador.
- ❑ Adsorción de los reactantes sobre la superficie del catalizador.
- ❑ Transformación química de las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador.
- ❑ Desorción de los productos a través de los poros del catalizador.
- ❑ Difusión a través de los poros del catalizador.
- ❑ Difusión exterior de los productos desde la superficie del catalizador a la masa del fluido.

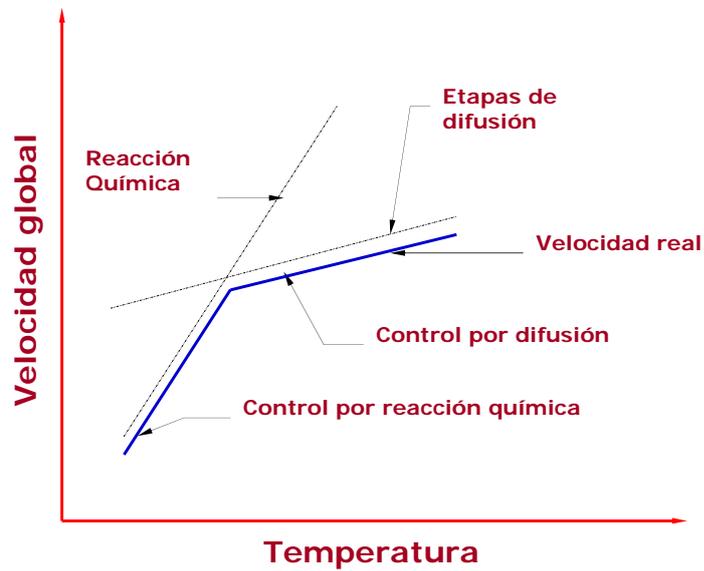


b) Reacción catalítica heterogénea: los reactantes y productos están normalmente en fase gaseosa, dando sistemas de contacto gas - sólido.

La velocidad suele expresarse en moles de la sustancia producida o consumida por unidad de tiempo y unidad de peso o volumen del catalizador, donde W es el peso de volumen del catalizador.

Variables que afectan a la velocidad de reacción

- ✓ concentración, temperatura y presión de operación.
- ✓ características funcionales del **catalizador**.



Estas etapas se producen en serie, de forma que cualquiera de ellas pueda controlar la velocidad global del proceso: cuando se alcance el estado estacionario. Las condiciones de operación afectan a las distintas etapas.



DIFUSIÓN EXTERNA

Transporte de reactantes hasta la superficie externa del catalizador y de productos desde la misma.

- Gas - sólido: Reactor tubular control por difusión = $f(v_{\text{gas}}$ a través del lecho)
- Líquido-sólido: Tanque agitado control por difusión = $f(\text{rpm agitador})$

DIFUSIÓN INTERNA

Transporte a través de los poros del catalizador de reactantes y productos.

- control por difusión = $f(\text{diámetro de los poros})$

ADSORCIÓN/DESORCIÓN

Interacción de algunos de los compuestos que intervienen en la reacción con la superficie interna del catalizador.

- adsorción física (fuerzas de Van der Waals y London).
- adsorción química (enlace covalente, iónico)

DIFUSIÓN EXTERNA

Es el transporte de reactantes y productos hasta la superficie del catalizador. Si es la etapa controlante

- el catalizador no recibe el reactante
- se encuentra saturado.

Sistema gas - sólido: Reactor tubular

control por difusión = $f(\text{velocidad del gas a través del lecho})$

Sistema líquido - sólido: Tanque agitado

control por difusión = $f(\text{revoluciones/min del agitador})$

La expresión de velocidad es similar a la que rige los fenómenos de absorción gas-líquido. En los fenómenos de absorción el equilibrio se produce en la interfase gas-líquido, aquí el equilibrio se da en la superficie del catalizador.

DIFUSIÓN INTERNA

La difusión a través de los poros del catalizador, de los reactantes o productos, puede ser la etapa controlante.

control por difusión = $f(\text{diámetro de los poros})$

Puede producir aumento de costes de operación, y hacerla inviable.

ADSORCIÓN

Interacción de algunos de los compuestos que intervienen en la reacción con la superficie del catalizador activo (props. absorbentes, funciones catalíticas). Dos tipos:

✓tendencia a adsorber por saturación de valencias libres – quimisorción

✓adsorción por fuerzas \approx Van der Waals (adsorción física).

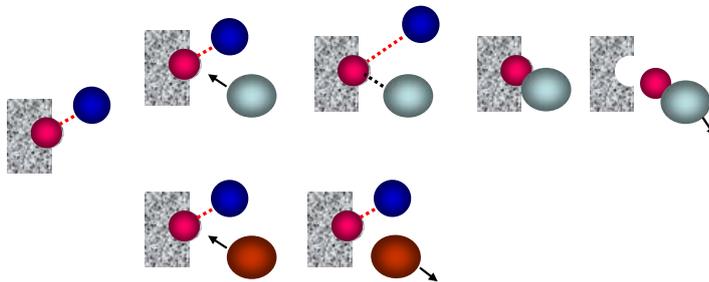
La diferencia entre ambos radica en la velocidad con que alcanzan el equilibrio y la energía puesta en juego.

CENTROS ACTIVOS:

Actividad



Selectividad



CENTROS ACTIVOS

Elementos específicos de un catalizador, responsables directos de la disminución de la energía de activación requerida para el proceso.
Ejemplo:

Centros ácidos: pueden ser:

- **centros Lewis** - aceptores de electrones
- **centros Brönsted** - libera protones.
-

Selectividad de un catalizador: indica la capacidad de orientar un reactivo hacia un determinado producto. (→**estereoselectividad**)

· **Catalizadores soportados:** Los compuestos activos están uniformemente distribuidos sobre otro sólido (**soporte inerte**). Ejemplos: SiO_2 , Al_2O_3 , óxidos metálicos, carbono amorfo, arcillas...

a) aumenta la superficie activa del catalizador.

b) puede cambiar la selectividad del catalizador.

c) mejora ciertas propiedades físicas del catalizador.

Importancia económica e industrial de los catalizadores, consumo en los procesos químicos específicos, refinado del petróleo y el control de las emisiones gaseosas.



• **ACTIVIDAD:** $\frac{\sum P_i}{W_{cat} P_i}$ ó $\frac{\sum P_i}{V_{cat}}$

• **SELECTIVIDAD:** $\frac{\sum P_i}{\sum P_i}$

- **ÁREA SUPERFICIAL Y DISTRIBUCIÓN Y TAMAÑO DE POROS.**
- **PROPIEDADES QUÍMICAS:** estabilidad, resistencia a los venenos.
- **PROPIEDADES FÍSICAS:** resistencia a la erosión y abrasión.
- **REGENERACIÓN:** capacidad de recuperar actividad y selectividad.
- **PRECIO Y DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS.**
- **FACTOR GEOMÉTRICO:** accesibilidad de los centros activos (tamaño y forma).
- **FACTOR ELECTRÓNICO:** distribución de nubes electrónicas.
- **INFLUENCIA DEL SOPORTE:**
 - efecto de la estructura porosa del soporte,
 - grado de dispersión,
 - interacción de la fase activa con el soporte.

DISEÑO DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

Factores:

- actividad para la reacción. (cantidad de reactante que se transforma =f(T,P, velocidad) al entrar en contacto con el catalizador) - rendimientos
- selectividad: (de un producto, la cantidad obtenida/ total reactante)
- área superficial y distribución y tamaño de poros: →1000 m²/g
- propiedades químicas. estabilidad, resistencia a los venenos
- propiedades físicas: resistencia a la erosión y abrasión
- regeneración: la actividad disminuye con el tiempo de empleo - envejecimiento y envenenamiento
- precio y disponibilidad de materias primas.
- Factor geométrico: espaciado interatómico parece afectar a la etapa de adsorción.
- Factor electrónico: propiedades electrónicas
- Factores de influencia:
 - efecto de la estructura porosa del soporte
 - grado de dispersión
 - interacción de la fase activa con el soporte



- Levenspiel, O. Minilibro de reactores químicos, Ed. Reverté, S.A.
- Costa López, J.; Cervera March, S.; Cunill García, F.; Esplugas Vidal, S.; Mans Teixidó, C. y Mata Álvarez, J. "Curso de Ingeniería Química". Cap. 1, 2 y 3. Ed. Reverté, S.A.
- Levenspiel, O. "Ingeniería de las reacciones químicas". Ed. Reverté, S.A.
- Vian Ortuño, A. "Introducción a la Química Industrial" Ed. Reverté, S.A.