

TEMA 8. REACCIONES HETEROGÉNEAS

Un catalizador es una sustancia que influye sobre la velocidad de una reacción, participando en los pasos intermedios de la misma, facilitando el curso global de la reacción. Esto puede ocurrir mediante la sustitución de un único paso, que en la reacción sin catalizador posee una gran energía de activación (E_a), por otra de menor E_a , o por una serie de pasos, cada uno de los cuales posee E_a pequeña.

Si bien la presencia de un catalizador puede modificar grandemente las variaciones de energía libre de los pasos intermedios, la variación de energía libre de la reacción global no es modificada, ya que ésta es una función de estado, y depende solamente de los estados inicial y final.

Función de la superficie del catalizador

Cuando existe un catalizador sólido, los reactivos se adsorben químicamente sobre la superficie del catalizador. Este hecho es equivalente a la formación de un intermediario en la catálisis homogénea. En ambos casos, el efecto del catalizador es proporcionar una trayectoria alternativa con menor E_a . Esta nueva E_a es la causa principal del aumento de velocidad. Es necesario tener en cuenta que si la E_a de la reacción directa disminuye, también disminuye la E_a de la reacción inversa en la misma magnitud. Esto quiere decir que el catalizador incrementa de igual modo las velocidades de las reacciones directa e inversa.

Un hecho importante relacionado con las reacciones en superficie es que los sitios superficiales de un catalizador poseen diferente capacidad para adsorber las moléculas de reactivos. La naturaleza química de la superficie determina su habilidad para actuar como catalizador para un determinado tipo de reacción. También es necesario decir que una fuerte adsorción produce el envenenamiento del catalizador.

Mecanismo básico de las reacciones en superficie

Para el desarrollo de las ecuaciones cinéticas para reacciones entre fluidos y un catalizador sólido se postula que la reacción tiene lugar en la superficie del catalizador mediante reacciones entre moléculas o átomos químicamente adsorbidos en los sitios activos de la superficie. Para que un reactivo que se encuentra en la fase fluida pueda ser convertido catalíticamente en producto, en primer lugar es necesario que el reactivo sea transferido desde el seno del fluido hasta la interfase catalítica, luego, que el reactivo sea adsorbido activamente sobre la superficie y posteriormente, que éste reaccione para formar el producto adsorbido. Finalmente, el producto adsorbido se desorbe y es transferido a la fase fluida.

En resumen, para que se produzca una reacción sobre la superficie deben cumplirse las siguientes etapas:

- 1- Transferencia de masa de reactivos hacia la superficie
- 2- Difusión de los reactivos dentro de la estructura porosa del catalizador
- 3- Adsorción activada de los reactivos
- 4- Reacción química de los reactivos adsorbidos para formar productos adsorbidos
- 5- Desorción de los productos adsorbidos
- 6- Difusión de los productos desde la estructura porosa
- 7- Transferencia los productos desde de la superficie hacia el seno del fluido

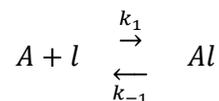
Al formular la expresión total para la velocidad de reacción todos estos procesos deben ser tenidos en cuenta. Se entiende por velocidad total la velocidad de conversión de reactivos a productos **medidos en la fase fluida**. En condiciones de estado estables, todas estas velocidades serán idénticas.

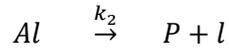
Es evidente que las velocidades de cada etapa dependen de factores muy diferentes:

- Las etapas 1 y 7 dependen de las características de flujo, tales como velocidad de masa, tamaño de partículas y difusión molecular.
- Las etapas 2 y 6 dependen de la porosidad del catalizador, dimensiones de los poros, grado de interconexión entre los mismos, tamaño de partículas y características difusionales y cinéticas.
- Las etapas 3 y 5 dependen de la extensión y naturaleza de la superficie catalítica y de la energía de activación de la adsorción y desorción
- La etapa 4 está determinada por la naturaleza y extensión de la superficie catalítica y por la E_a de la reacción

En reacciones gaseosas 1, 2, 6 y 7 son muy rápidas y raramente determinan la velocidad. Para reacciones muy rápidas en solución, la velocidad puede estar limitada por la difusión desde o hacia la superficie del catalizador.

Reacciones de Fragmentación Unimolecular





$$v = k_2 C_{Al} \quad (1)$$

Para obtener una expresión para C_{Al} podemos aplicar el Tratamiento del Estado Estacionario (TEE) o el Tratamiento del Pre-equilibrio (Pre-E).

1. Tratamiento del Estado Estacionario

$$\frac{dC_{Al}}{dt} = 0 = k_1 C_A C_l - k_{-1} C_{Al} - k_2 C_{Al} \quad (2)$$

$$L = C_l + C_{Al} \rightarrow C_l = L - C_{Al}$$

Reemplazando en (2) y reagrupando se obtiene la expresión para C_{Al} :

$$C_{Al} = \frac{k_1 C_A L}{k_1 C_A + k_{-1} + k_2} \quad (3)$$

Ahora reemplazamos (3) en (1) y llegamos a:

$$v = \frac{k_1 k_2 L C_A}{k_1 C_A + k_{-1} + k_2} \quad (4)$$

Invertimos la ecuación anterior:

$$\frac{1}{v} = \frac{k_1 C_A}{k_1 k_2 C_A L} + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 k_2 L} \frac{1}{C_A}$$

Y luego de reordenar y aplicar velocidades iniciales (v_0) se obtiene:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{k_2 L} + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 k_2 L} \frac{1}{C_{A_0}} \quad (5)$$

Graficando la expresión anterior puede obtenerse una línea recta.

Retomamos (4) para analizar casos extremos:

a- $k_2 \gg k_1 C_A$ y k_{-1}

Entonces (4) se transforma en:

$$v_0 = k_1 L C_{A_0} \quad (6)$$

b- $k_2 \ll k_1 C_A$ y k_{-1}

$$v_o = \frac{k_1 k_2 L C_{A_o}}{k_1 C_A + k_{-1}}$$

Dividiendo por k_{-1} y operando se llega a:

$$v_o = \frac{k_2 K L C_{A_o}}{1 + K C_{A_o}} \quad (7)$$

Invertimos la expresión anterior:

$$\frac{1}{v_o} = \frac{1}{k_2 L} + \frac{1}{K k_2 L} \frac{1}{C_{A_o}} \quad (8)$$

La ecuación anterior es muy parecida a (5). Si se determina el valor de $k_2 L$ desde la pendiente se puede conocer K . Si se puede determinar el valor de k_2 será posible conocer L .

2- Aplicamos Pre-Equilibrio

La ecuación de velocidad es:

$$v = k_2 C_{Al} \quad (1)$$

Previamente se establece el equilibrio y:

$$K = \frac{C_{Al}}{C_A C_l} \rightarrow C_{Al} = K C_A C_l$$

Nuevamente:

$L = C_l + C_{Al} \rightarrow C_l = L - C_{Al}$ y reemplazando en la ecuación anterior se obtiene:

$$C_{Al} = \frac{K C_A L}{1 + K C_A} \quad (2)$$

Expresión igual a la de la isoterma de Langmuir. Reemplazando en (1) se llega a la expresión:

$$v_o = \frac{k_2 K L C_{A_o}}{1 + K C_{A_o}} \quad (3)$$

La ecuación (3) coincide con la expresión (7) obtenida luego de aplicar el TEE, y al invertirla se obtiene una expresión idéntica a (8).

La expresión (3) puede ser analizada para casos extremos:

a. $C_{A_0} \ll$

Cuando las concentraciones de A son bajas se llega a una dependencia de primer orden respecto al reactivo:

$$v_o = k_2 K L C_{A_0} \quad (4)$$

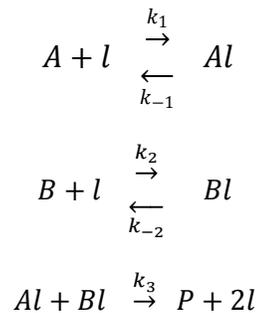
b. $C_{A_0} \gg$

Cuando las concentraciones de A son altas se llega a una dependencia de orden cero respecto al reactivo:

$$v_o = k_2 L \quad (5)$$

Reacciones Bimoleculares en Superficie

Analizaremos una reacción del tipo:



Las constantes de equilibrio para las primeras dos etapas son:

$$K_1 = \frac{C_{Al}}{C_A C_l} \quad (1) \quad \text{y} \quad K_2 = \frac{C_{Bl}}{C_B C_l} \quad (2)$$

La expresión de velocidad para la reacción es:

$$v = k_3 C_{Al} C_{Bl} \quad (3)$$

Despejando de (1) y (2) se obtienen las expresiones para C_{Al} y C_{Bl} :

$$C_{Al} = K_1 C_A C_l \quad \text{y} \quad C_{Bl} = K_2 C_B C_l$$

Considerando que:

$$L = C_l + C_{Al} + C_{Bl}$$

Reemplazando las expresiones de C_{A_l} y C_{B_l} en la última expresión y operando se llega a:

$$C_l = \frac{L}{K_1 C_A + K_2 C_B + 1} \quad (4)$$

De la misma manera, volcando en (3) las expresiones anteriores de C_{A_l} y C_{B_l} se llega a una expresión para la velocidad:

$$v = k_3 K_1 K_2 C_A C_B C_l^2$$

E introduciendo en la última expresión (4) y aplicando velocidades iniciales se logra:

$$v_o = \frac{k_3 K_1 K_2 C_{A_o} C_{B_o} L^2}{(1 + K_1 C_{A_o} + K_2 C_{B_o})^2} \quad (5)$$

Ahora podemos hacer las simplificaciones:

- a. Si A y B se adsorben débilmente y $K_1 C_{A_o} + K_2 C_{B_o} \ll 1$

$$v_o = k_3 K_1 K_2 C_{A_o}^2 L^2 \quad (6)$$

Es decir, para obtener la expresión (6) se consideró que ambos se adsorben poco, aproximadamente de la misma manera y que las concentraciones de ambos fueron iguales.

- b. Si la adsorción de A y B es débil pero uno de ellos, por ejemplo A se adsorbe más que el otro, $K_1 C_{A_o} \gg K_2 C_{B_o}$ entonces:

$$v_o = \frac{k_3 K_1 K_2 C_{A_o} C_{B_o} L^2}{(1 + K_1 C_{A_o})^2} \quad (6)$$

Se puede afirmar que:

-Es de primer orden respecto de B

-La dependencia respecto de A es más compleja:

Si $K_1 C_{A_o} \gg 1$ es decir si C_{A_o} es grande se llega a:

$$v_o = \frac{k_3 K_2 C_{B_o} L^2}{K_1 C_{A_o}} \quad (7)$$

v_o depende de manera inversa respecto de A, es decir que este reactivo produce el envenenamiento del catalizador.

Si $K_1 C_{A_o} \ll 1$ la expresión (5) queda expresada de esta manera:

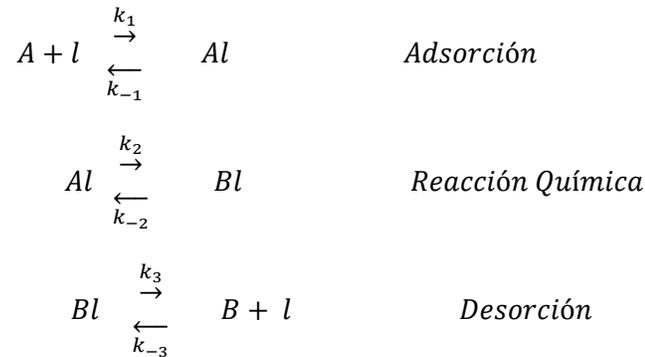
$$v_o = k_3 K_1 K_2 C_{A_o} C_{B_o} L^2 \quad (8)$$

sigue una cinética de primer orden respecto de A.

Reacciones de Isomerización

Consideremos la reacción $A \rightleftharpoons B$

La cual se produce en 3 etapas:



Se pueden plantear las constantes de equilibrio para las tres etapas planteadas:

$$K_1 = \frac{C_{Al}}{C_A C_l} \quad (1); \quad K_2 = \frac{C_{Bl}}{C_{Al}} \quad (2); \quad K_3 = \frac{C_B C_l}{C_{Bl}} \quad (3)$$

- 1- En primer lugar vamos a suponer que la etapa controlante es la reacción química, entonces la expresión de velocidad es:

$$v = k_2 C_{Al} - k_{-2} C_{Bl} \quad (4)$$

De (1) y (3):

$$C_{A_l} = K_1 C_A C_l \quad \text{y} \quad C_{B_l} = K_3 C_B C_l$$

Teniendo en cuenta que:

$$L = C_l + C_{A_l} + C_{B_l}$$

Y reemplazando las expresiones de C_{A_l} y C_{B_l} en la anterior, se obtiene para C_l :

$$C_l = \frac{L}{1 + K_1 C_A + \frac{C_B}{K_3}} \quad (5)$$

Reemplazando en (4) se llega a:

$$v = \left(k_2 K_1 C_A - k_{-2} \frac{C_B}{K_3} \right) \frac{L}{1 + K_1 C_A + \frac{C_B}{K_3}} \quad (6)$$

Ahora si trabajamos con velocidades iniciales, para $t = 0$: $C_{B_0} = 0$, por lo tanto la expresión anterior se simplifica a:

$$v_0 = \frac{k_2 K_1 L C_{A_0}}{1 + K_1 C_{A_0}} \quad (7)$$

La cual puede ser invertir para obtener la expresión lineal:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{k_2 L} + \frac{1}{K_1 k_2 L} \frac{1}{C_{A_0}} \quad (8)$$

Si al graficar la expresión anterior se obtiene una línea recta, se puede considerar que la reacción química controla la velocidad de la reacción.

2- Si la adsorción de A controla la velocidad de la reacción

$$v = k_1 C_A C_l - k_{-1} C_{A_l} \quad (9)$$

$$C_{A_l} = \frac{C_{B_l}}{K_2} \quad \text{y} \quad C_{B_l} = \frac{C_B C_l}{K_3} \quad \text{entonces} \quad C_{A_l} = \frac{C_B C_l}{K_2 K_3}$$

Y luego considerando $L = C_l + C_{A_l} + C_{B_l}$ y reemplazando, la expresión para C_l será:

$$C_l = \frac{L}{1 + \frac{C_B}{K_3 K_2} + \frac{C_B}{K_3}} \quad (10)$$

Reemplazando en (9):

$$v = \left(k_1 C_A - k_{-1} \frac{C_B}{K_2 K_3} \right) \frac{L}{1 + \frac{C_B}{K_3 K_2} + \frac{C_B}{K_3}} \quad (11)$$

Trabajando con velocidades iniciales:

$$v_o = k_1 L C_{A_o} \quad (12)$$

3- Si la desorción de B controla el proceso

$$v = k_3 C_{B_l} - k_{-3} C_B C_l \quad (13)$$

$$C_{B_l} = K_2 C_{A_l} \quad y \quad C_{A_l} = K_1 C_A C_l \quad \text{entonces} \quad C_{B_l} = K_1 K_2 C_A C_l$$

Nuevamente considerando $L = C_l + C_{A_l} + C_{B_l}$ y reemplazando, la expresión para C_l será:

$$C_l = \frac{L}{1 + K_1 C_A + K_1 K_2 C_A} \quad (14)$$

Reemplazando en (13) y trabajando con velocidades iniciales:

$$v_o = k_3 K_1 K_2 C_{A_o} \frac{L}{1 + K_1 C_{A_o} + K_1 K_2 C_{A_o}} \quad (15)$$

Simplificaciones:

$$a- K_1 \gg K_2 \quad y \quad K_1 \gg 1$$

$$v_o = k_3 K_2 L \quad (16)$$

La reacción es de orden cero. También es de este orden si $K_2 \gg K_1$ y $K_2 \gg 1$

$$b- Si K_1 C_{A_o} \quad y \quad K_1 K_2 C_{A_o} \ll 1$$

$$v_o = k_3 K_1 K_2 L C_{A_o} \quad (17)$$

Conclusiones:

Si la etapa controlante es la adsorción de A, v_o cambia linealmente con C_{A_o} .

Si la etapa controlante es la reacción química la inversa de la velocidad inicial varía linealmente con la inversa de C_{A_o} y puede ser de orden cero o de primer orden respecto de A, dependiendo de su concentración inicial.

Si la etapa controlante es la desorción del producto, la reacción es de primer orden cuando las constantes son grandes.

