

# **TEMA 7. MECANISMOS DE REACCIÓN SOBRE CATALIZADORES SÓLIDOS**

# REACCIONES QUÍMICAS SOBRE CATALIZADORES SÓLIDOS

El empleo de un **catalizador**:

- **Mejora la velocidad** de las reacciones químicas
- Hace que las **condiciones de reacción menos drásticas** (temperatura y presión más baja)
- Supone **un ahorro energético** que mejora la economía del proceso
- Puede **mejorar la selectividad** de la reacción química

Estos cambios ocurren porque el catalizador hace que la **reacción ocurra a través de un mecanismo diferente** sobre los centros activos de su superficie

El catalizador interviene como una **parte activa en la reacción pese a que su estado físico es invariante** (es el mismo al comienzo y al final de la reacción)

Es **necesario el contacto físico** entre los reactivos y los centros activos del catalizador (situados sobre la superficie –poros– del catalizador)

Importancia de la difusión de los reactivos desde la corriente fluida hasta el interior de los poros

Importancia de la difusión de los productos en sentido contrario

# REACCIONES QUÍMICAS SOBRE CATALIZADORES SÓLIDOS

## EJEMPLO DE UNA REACCIÓN HETEROGÉNEA CATALÍTICA



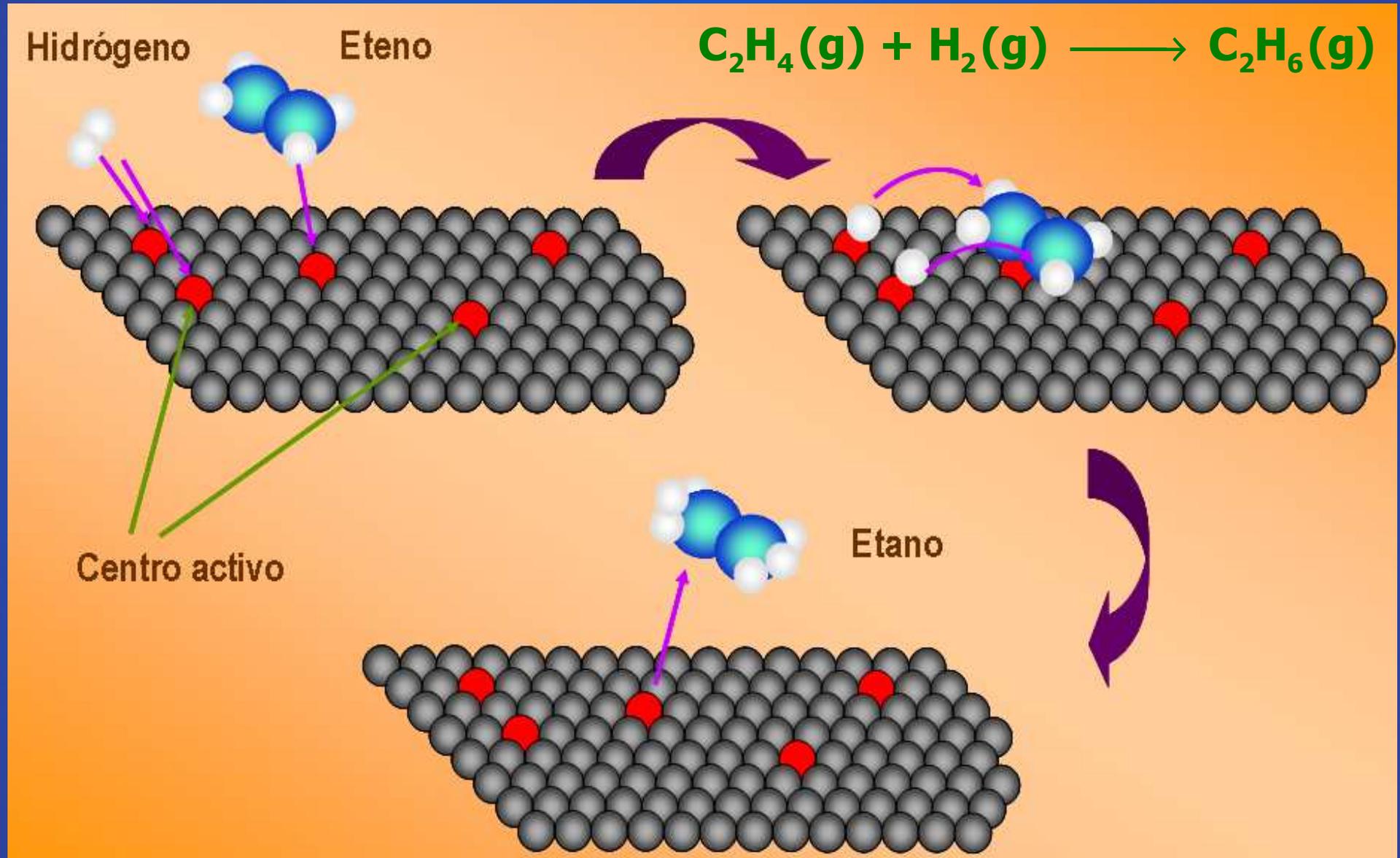
Oxidación de CO a CO<sub>2</sub>  
sobre un catalizador  
Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



- **Importancia de los procesos de adsorción y desorción** de las especies sobre los centros activos, y de la cinética de estas etapas
- El número de moléculas de reactivo convertidas a productos en un intervalo de tiempo (**velocidad de reacción**) **depende del número de centros activos disponibles**
- Debe **maximizarse el número de centros activos accesibles** a los reactivos mediante la dispersión de las especies activas (cristalitos de pequeño tamaño sobre un soporte con una elevada superficie específica)

# REACCIONES QUÍMICAS SOBRE CATALIZADORES SÓLIDOS

## EJEMPLO DE UNA REACCIÓN HETEROGÉNEA CATALÍTICA



# REACCIONES QUÍMICAS SOBRE CATALIZADORES SÓLIDOS

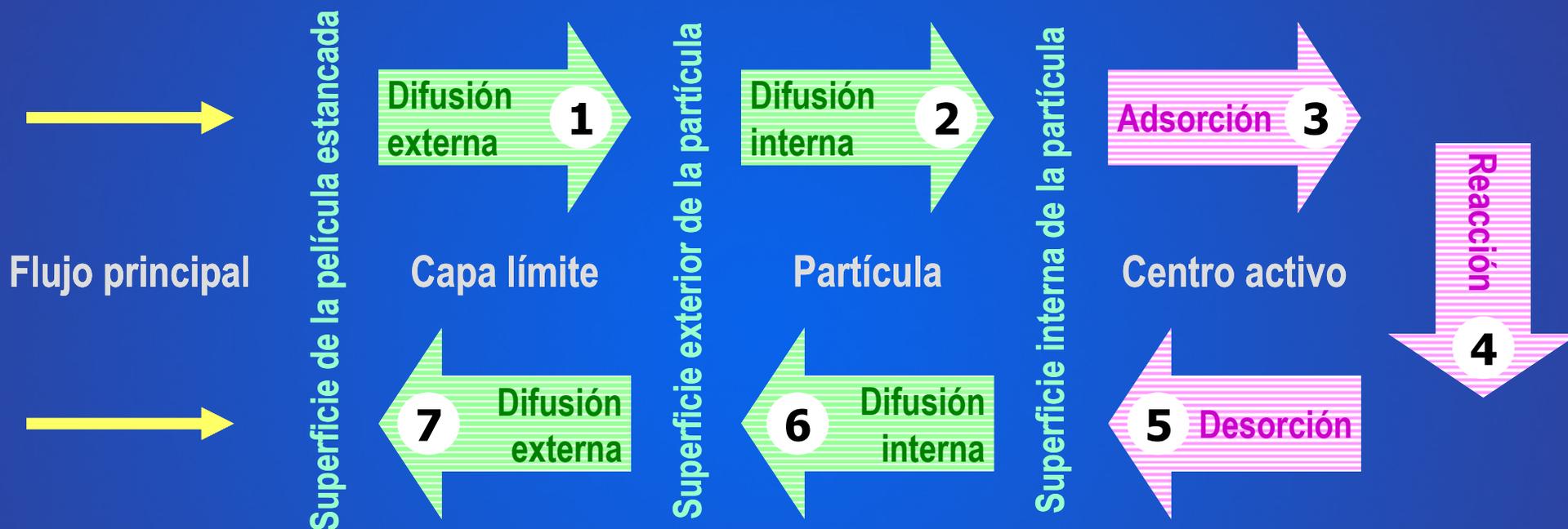
## ETAPAS EN EL MECANISMO DE LA REACCIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA

Son etapas en serie (consecutivas)

1. Los reactivos pasan desde la fase fluida hasta la superficie externa del sólido, por difusión
2. Los reactivos pasan desde la superficie de la partícula hasta el interior de los poros, por difusión
3. Los reactivos entran en contacto con el catalizador y se adsorben sobre los centros activos
4. Reacción química en el centro activo y formación de productos
5. Los productos se separan (desorben) de los centros activos
6. Los productos salen por difusión desde el interior de los poros hasta la superficie exterior de la partícula
7. Los productos se difunden desde la superficie externa de la partícula hasta la fase fluida

# REACCIONES QUÍMICAS SOBRE CATALIZADORES SÓLIDOS

## ETAPAS EN EL MECANISMO DE LA REACCIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA



ETAPAS 1 / 2 / 7 / 8

ETAPAS 4 / 5 / 6

etapas físicas (transferencia de materia)

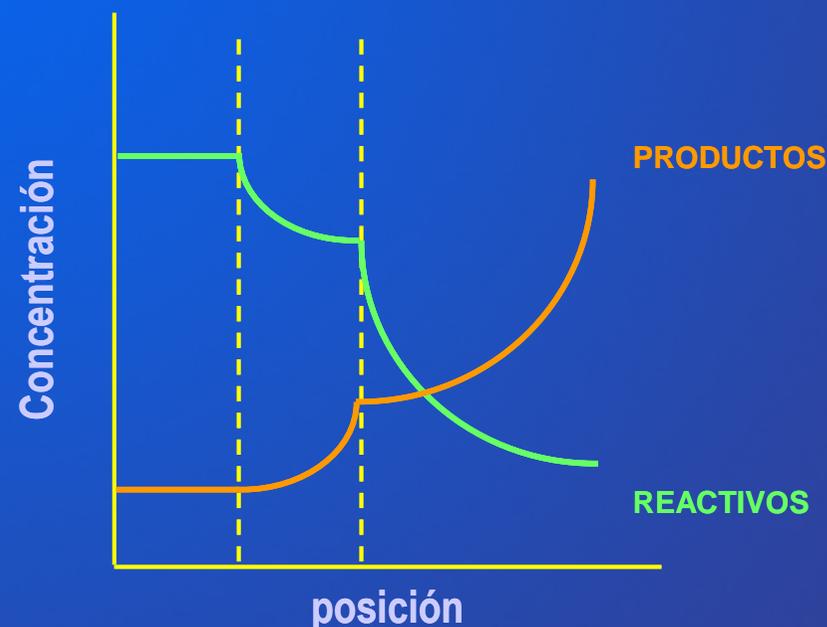
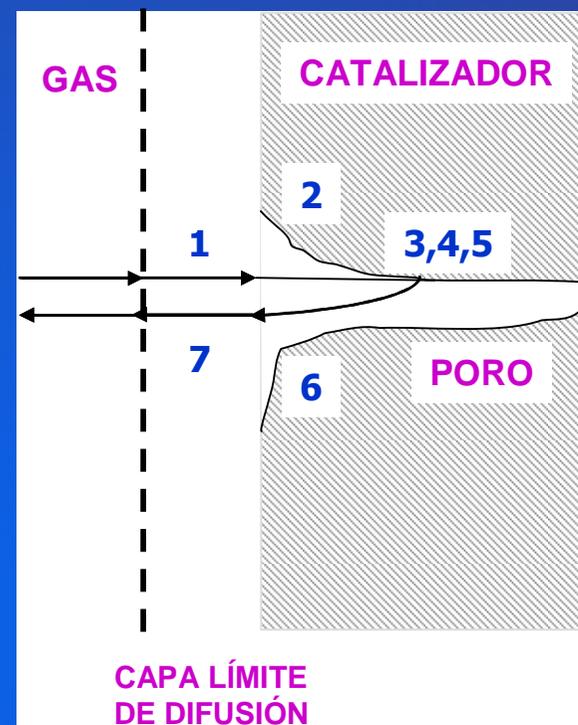
difusión externa e interna de reactivos y productos

etapas químicas

adsorción de reactivos, reacción, desorción de productos

# REACCIONES QUÍMICAS SOBRE CATALIZADORES SÓLIDOS

## ETAPAS EN EL MECANISMO DE LA REACCIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA



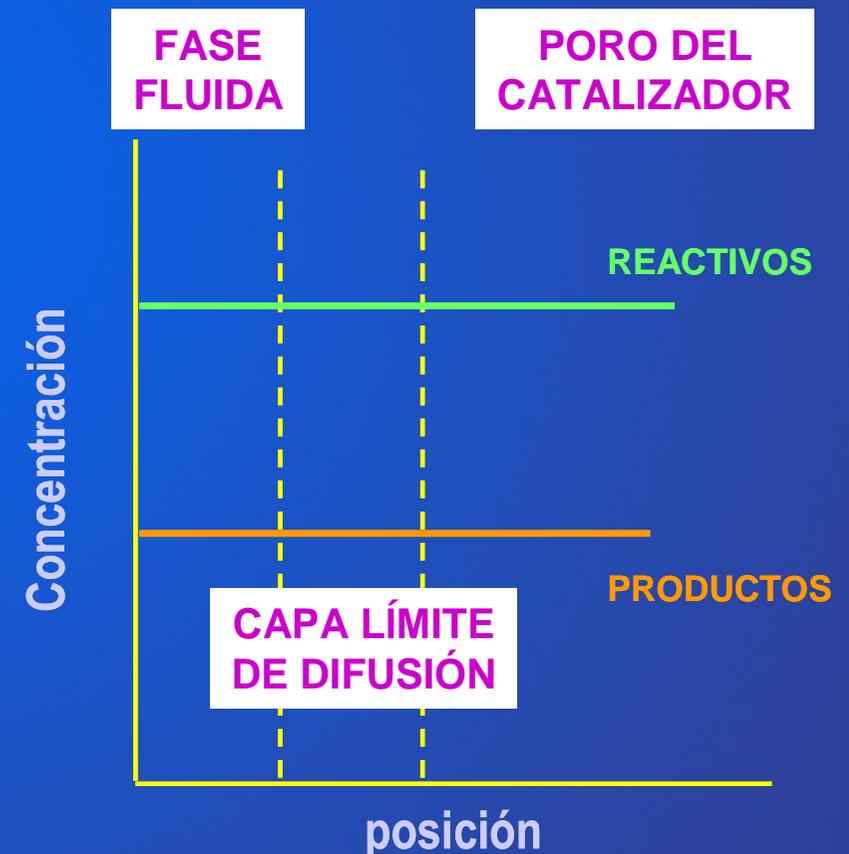
# LAS ETAPAS QUÍMICAS

De acuerdo con las etapas que conforman el mecanismo de una reacción catalítica heterogénea, **la ecuación cinética de la reacción será la ecuación cinética de la etapa más lenta (etapa controlante)**, de forma análoga a las reacciones homogéneas no elementales

A la hora de deducir la ecuación cinética se asume que:

**Las etapas físicas (de difusión) son suficientemente rápidas**, es decir, mucho más rápidas que cualquier etapa química

Esto permite considerar que la concentración de reactivos (y productos) en las proximidades de un centro catalítico son aproximadamente iguales a las concentraciones de reactivos (y productos) en el seno de la fase fluida



# LAS ETAPAS QUÍMICAS

Por tanto, si las etapas físicas son mucho más rápidas que las etapas químicas se puede suponer que:

$$\begin{aligned}C_{\text{reactivo}}(\text{fase fluída}) &\cong C_{\text{reactivo}}(\text{en la capa límite}) \\ &\cong C_{\text{reactivo}}(\text{en el interior de los poros}) \\ C_{\text{producto}}(\text{en el interior de los poros}) &\cong \\ C_{\text{producto}}(\text{en la capa límite}) &\cong C_{\text{producto}}(\text{fase fluída})\end{aligned}$$

Nótese que únicamente las concentraciones de las especies químicas en la fase fluida pueden ser medidas experimentalmente, a diferencia de las concentraciones en la capa límite o en el interior del poro

Además de suponer una elevada velocidad para la etapas de transferencia de materia (lo que se denomina ausencia de control difusional), para determinar la ecuación cinética de una reacción catalítica heterogénea determinada es necesario suponer o conocer “a priori” su mecanismo de reacción

# LAS ETAPAS QUÍMICAS

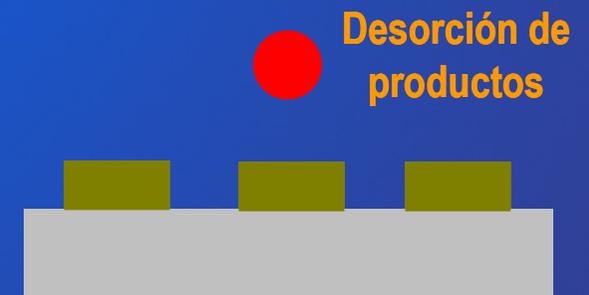
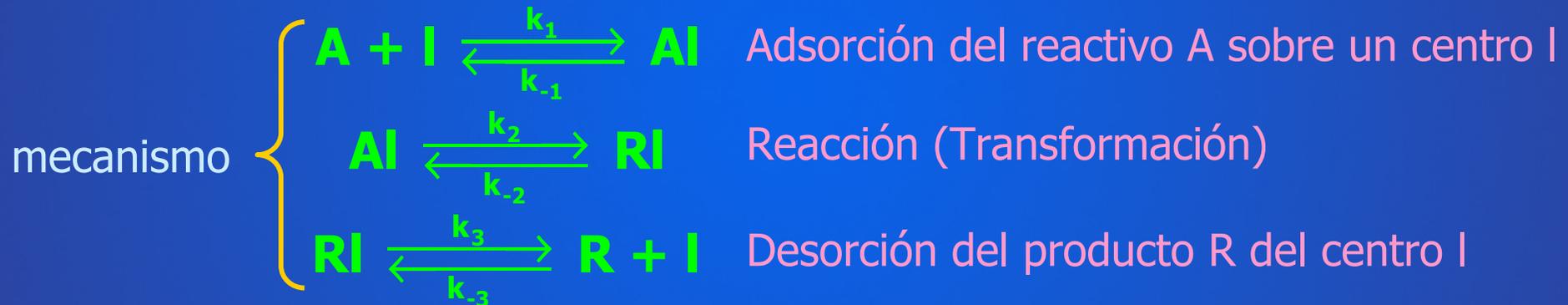
Para explicar la deducción de una ecuación cinética de una reacción heterogénea se tomará como ejemplo la reacción  $A(g) \leftrightarrow R(g)$  en presencia de un catalizador sólido que tiene un número (concentración) constante de centros activos y que tiene el siguiente mecanismo de reacción. Se asume ausencia de control difusional

## EJEMPLO



I  $\rightarrow$  centros activos vacantes

AI, RI  $\rightarrow$  centros activos ocupados por las especies A, R



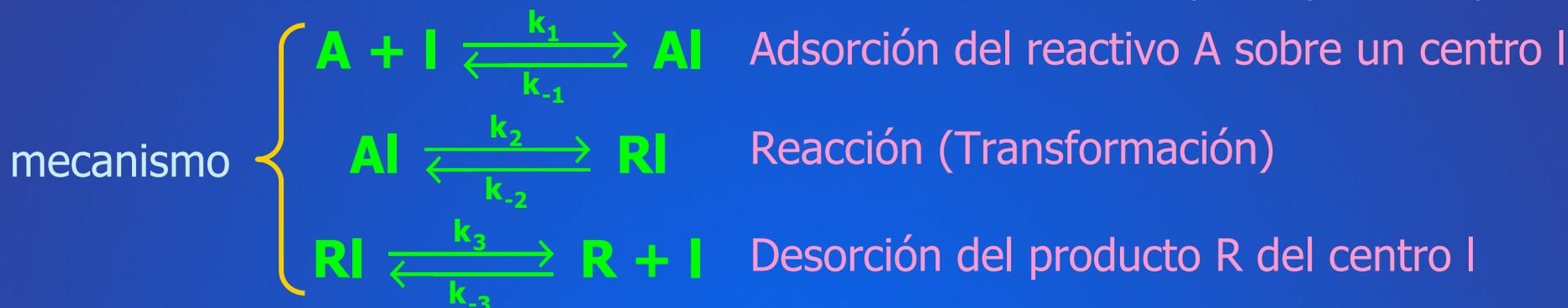
# LAS ETAPAS QUÍMICAS

## EJEMPLO



I → centros activos vacantes

AI, RI → centros activos ocupados por las especies A, R



- ❑ Cada **etapa** del mecanismo se considera **elemental reversible**
- ❑ Son **etapas en serie**
- ❑ La **etapa más lenta** será la etapa **controlante** (no estará en equilibrio)
- ❑ El **resto de etapas** se consideran en **equilibrio** (porque son suficientemente rápidas)
- ❑ El **balance global** de las reacciones del mecanismo da como resultado la **reacción principal de estudio**
- ❑ La superficie del catalizador contiene un número determinado (constante) de centros activos

Balance global de centros activos

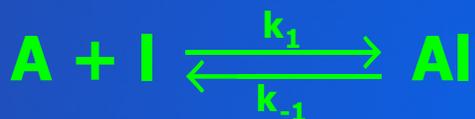
$$[L] = \text{cte} = [I] + [AI] + [RI]$$

# LAS ETAPAS QUÍMICAS

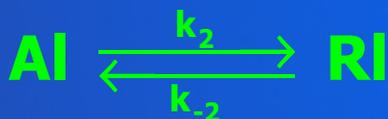
## LEYES DE EQUILIBRIO Y CINÉTICAS EN LAS ETAPAS QUÍMICAS

### LEYES DE EQUILIBRIO

El equilibrio de cada reacción elemental del mecanismo está caracterizado por la constante de equilibrio correspondiente



$$K_A = \frac{[AI]}{P_A [I]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$



$$K_2 = \frac{[RI]}{[AI]} = \frac{k_2}{k_{-2}}$$



$$\frac{1}{K_R} = \frac{P_R [I]}{[RI]} = \frac{k_3}{k_{-3}} \quad K_R = \frac{[RI]}{P_R [I]}$$

Nótese que la constante de equilibrio de la reacción principal (K) se puede definir a partir de las constantes de equilibrio de las reacciones que conforman el mecanismo de reacción

$$K = \frac{P_R}{P_A} = \frac{K_A K_2}{K_R}$$

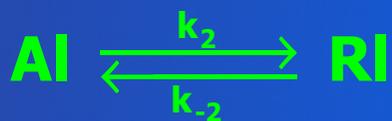
# LAS ETAPAS QUÍMICAS

## LEYES DE EQUILIBRIO Y CINÉTICAS EN LAS ETAPAS QUÍMICAS

### LEYES CINÉTICAS



$$r_1 = k_1 P_A [I] - k_{-1} [AI] = k_1 \left( P_A [I] - \frac{[AI]}{K_A} \right)$$



$$r_2 = k_2 [AI] - k_{-2} [RI] = k_2 \left( [AI] - \frac{[RI]}{K_2} \right)$$



$$r_3 = k_3 [RI] - k_{-3} P_R [I] = k_3 \left( [RI] - K_R P_R [I] \right)$$

# LAS ETAPAS QUÍMICAS

## ECUACIÓN CINÉTICA CON CONTROL DE LA ADSORCIÓN

La etapa de adsorción es la etapa controlante (más lenta)

Las etapas de reacción química y desorción están en equilibrio

Velocidad de reacc. global = velocidad de reacc. de etapa más lenta



Balance global de centros activos

$$[L] = [I] + [AI] + [RI]$$

$$[AI] = \frac{[RI]}{K_2} = \frac{K_R P_R [I]}{K_2}$$

$$[RI] = K_R P_R [I]$$

$$[I] = \frac{[L]}{1 + \frac{K_R}{K_2} P_R + K_R P_R}$$

# LAS ETAPAS QUÍMICAS

## ECUACIÓN CINÉTICA CON CONTROL DE LA ADSORCIÓN

$$-r_A = r_1 = k_1 \left( P_A [I] - \frac{[AI]}{K_A} \right)$$

$$[AI] = \frac{\frac{K_R P_R [L]}{K_2}}{1 + \frac{K_R P_R}{K_2} + K_R P_R} \quad -r_A = \frac{k_1 [L] \left( P_A - \frac{K_R P_R}{K_A K_2} \right)}{1 + \frac{K_R P_R}{K_2} + K_R P_R}$$

$$-r_A = \frac{k \left( P_A - \frac{P_R}{K} \right)}{1 + \frac{K_A P_R}{K} + K_R P_R}$$

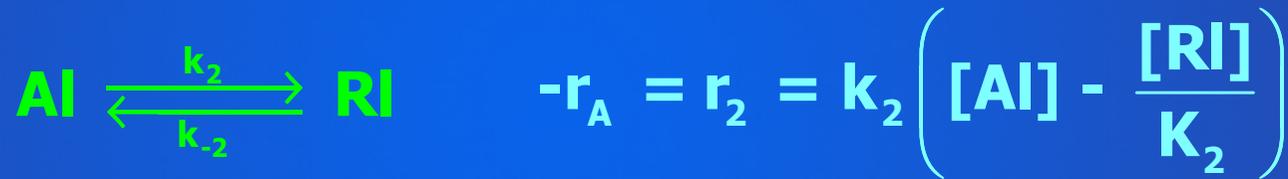
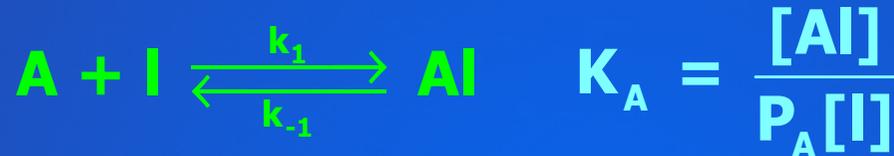
# LAS ETAPAS QUÍMICAS

## ECUACIÓN CINÉTICA CON CONTROL DE LA REACCIÓN QUÍMICA

La **etapa de reacción** es la **etapa controlante** (más lenta)

Las etapas de **adsorción** y **desorción** están en **equilibrio**

Velocidad de reacc. global = velocidad de reacc. de etapa más lenta



Balance global de centros activos

$$[L] = [I] + [AI] + [RI]$$

$$[AI] = K_A P_A [I]$$

$$[RI] = K_R P_R [I]$$

$$[I] = \frac{[L]}{1 + K_A P_A + K_R P_R}$$

# LAS ETAPAS QUÍMICAS

## ECUACIÓN CINÉTICA CON CONTROL DE LA REACCIÓN QUÍMICA

$$-r_A = r_2 = k_2 \left( [AI] - \frac{[RI]}{K_2} \right)$$

$$[AI] = \frac{K_A P_A [L]}{1 + K_A P_A + K_R P_R}$$

$$[RI] = \frac{K_R P_R [L]}{1 + K_A P_A + K_R P_R}$$

$$-r_A = k_2 K_A [L] \frac{\left( P_A - \frac{K_R P_R}{K_A K_2} \right)}{1 + K_A P_A + K_R P_R}$$

$$-r_A = \frac{k \left( P_A - \frac{P_R}{K} \right)}{1 + K_A P_A + K_R P_R}$$

# LAS ETAPAS QUÍMICAS

## ECUACIÓN CINÉTICA CON CONTROL DE LA DESORCIÓN

La etapa de desorción es la etapa controlante (más lenta)

Las etapas de adsorción y reacción química están en equilibrio

Velocidad de reacc. global = velocidad de reacc. de etapa más lenta



Balance global de centros activos

$$[L] = [I] + [AI] + [RI]$$

$$[AI] = K_A P_A [I]$$

$$[I] = \frac{[L]}{1 + K_A P_A + K_2 K_A P_A}$$

$$[RI] = K_2 [AI] = K_2 K_A P_A [I]$$

# LAS ETAPAS QUÍMICAS

## ECUACIÓN CINÉTICA CON CONTROL DE LA DESORCIÓN

$$-r_A = r_3 = k_3 ([RI] - K_R P_R [I])$$

$$[RI] = \frac{K_2 K_A P_A [L]}{1 + K_A P_A + K_2 K_A P_A} \quad -r_A = \frac{k_3 K_2 K_A [L] \left( P_A - \frac{K_R}{K_2 K_A} P_R \right)}{1 + K_A P_A + K_2 K_A P_A}$$

$$-r_A = \frac{k \left( P_A - \frac{P_R}{K} \right)}{1 + K_A P_A + K_R K P_A}$$

# LAS ETAPAS QUÍMICAS

## EFFECTO DE LA PRESENCIA DE INERTES

Inertes: compuestos que **no intervienen en la reacción**

La presencia de inertes afecta a la ecuación cinética ya que **ocupan una cierta fracción de centros activos**



Control de la adsorción

$$-r_A = \frac{k \left( P_A - \frac{P_R}{K} \right)}{1 + \frac{K_A}{K} P_R + K_R P_R + K_I P_I}$$

Control de la reacción química

$$-r_A = \frac{k \left( P_A - \frac{P_R}{K} \right)}{1 + K_A P_A + K_R P_R + K_I P_I}$$

Control de la desorción

$$-r_A = \frac{k \left( P_A - \frac{P_R}{K} \right)}{1 + K_A P_A + K_R K P_A + K_I P_I}$$

# LAS ETAPAS QUÍMICAS

## EJEMPLO (I)

Deducir la ecuación cinética de la descomposición de cumeno que transcurre a través del mecanismo propuesto en los siguientes casos:

- Control de la etapa de adsorción de A
- Control de la etapa de reacción química
- Control de la desorción de R

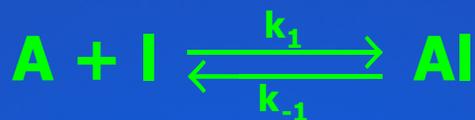


# LAS ETAPAS QUÍMICAS

## EJEMPLO (I)

### LEYES DE EQUILIBRIO

$$K = \frac{P_R P_S}{P_A} = \frac{K_A K_2}{K_R}$$



$$K_A = \frac{[AI]}{P_A [I]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$



$$K_2 = \frac{P_S [RI]}{[AI]} = \frac{k_2}{k_{-2}}$$



$$K_R = \frac{[RI]}{P_R [I]}$$

### LEYES CINÉTICAS

$$r_1 = k_1 P_A [I] - k_{-1} [AI] = k_1 \left( P_A [I] - \frac{[AI]}{K_A} \right)$$

$$r_2 = k_2 [AI] - k_{-2} [RI] P_S = k_2 \left( [AI] - \frac{[RI] P_S}{K_2} \right)$$

$$r_3 = k_3 [RI] - k_{-3} P_R [I] = k_3 \left( [RI] - K_R P_R [I] \right)$$

# LAS ETAPAS QUÍMICAS

## EJEMPLO (I)

Ecuación cinética con control de la adsorción de A

$$-r_A = r_1 = k_1 P_A [I] - k_{-1} [AI] = k_1 \left( P_A [I] - \frac{[AI]}{K_A} \right)$$

Balance global de centros activos

$$[L] = [I] + [AI] + [RI]$$

$$[AI] = \frac{P_S [RI]}{K_2} = \frac{K_R P_R P_S [I]}{K_2}$$

$$[RI] = K_R P_R [I]$$

$$[I] = \frac{[L]}{1 + \frac{K_R P_R P_S}{K_2} + K_R P_R}$$

$$-r_A = \frac{k_1 [L] \left( P_A - \frac{K_R P_R P_S}{K_A K_2} \right)}{1 + \frac{K_R P_R P_S}{K_2} + K_R P_R}$$

$$-r_A = \frac{k \left( P_A - \frac{P_R P_S}{K} \right)}{1 + \frac{K_A P_R P_S}{K} + K_R P_R}$$



# LAS ETAPAS QUÍMICAS

## EJEMPLO (I)

Ecuación cinética con control de la reacción química

$$-r_A = r_2 = k_2[AI] - k_{-2}[RI]P_S = k_2 \left( [AI] - \frac{[RI]P_S}{K_2} \right)$$

Balance global de centros activos

$$[L] = [I] + [AI] + [RI]$$

$$[AI] = K_A P_A [I]$$

$$[RI] = K_R P_R [I]$$

$$[I] = \frac{[L]}{1 + K_A P_A + K_R P_R}$$

$$-r_A = k_2 K_A [L] \frac{\left( P_A - \frac{K_R P_R P_S}{K_A K_2} \right)}{1 + K_A P_A + K_R P_R}$$

$$-r_A = \frac{k \left( P_A - \frac{P_R P_S}{K} \right)}{1 + K_A P_A + K_R P_R}$$

# LAS ETAPAS QUÍMICAS

## EJEMPLO (I)

Ecuación cinética con control de la desorción de R

$$-r_A = r_3 = k_3[RI] - k_{-3}P_R[I] = k_3([RI] - K_R P_R[I])$$

Balance global de centros activos

$$[L] = [I] + [AI] + [RI]$$

$$[AI] = K_A P_A [I]$$

$$[RI] = \frac{K_2[AI]}{P_S} = K_2 K_A \frac{P_A}{P_S} [I]$$

$$-r_A = \frac{k_3 K_2 K_A [L] \left( \frac{P_A}{P_S} - \frac{K_R}{K_2 K_A} P_R \right)}{1 + K_A P_A + K_2 K_A \frac{P_A}{P_S}}$$

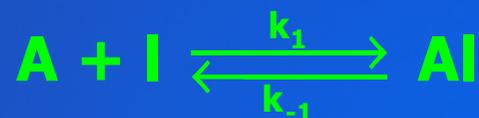
$$[I] = \frac{[L]}{1 + K_A P_A + K_2 K_A \frac{P_A}{P_S}}$$

$$-r_A = \frac{k \left( P_A - \frac{P_R P_S}{K} \right)}{P_S \left( 1 + K_A P_A + K_R K \frac{P_A}{P_S} \right)}$$

# LAS ETAPAS QUÍMICAS

## EFECTO DEL NÚMERO DE CENTROS CONSIDERADOS

Aplicable a reacciones en las que **más de un reactivo pueden adsorberse sobre un tipo de centro activo**



$$K_A = \frac{[AI]}{P_A [I]}$$



$$K_B = \frac{[BI]}{P_B [I]}$$



$$K_3 = \frac{[RI][SI]}{[AI][BI]}$$



$$K_R = \frac{[RI]}{P_R [I]}$$



$$K_S = \frac{[SI]}{P_S [I]}$$

$$K = \frac{P_R P_S}{P_A P_B} = \frac{K_A K_B K_3}{K_R K_S}$$

# LAS ETAPAS QUÍMICAS

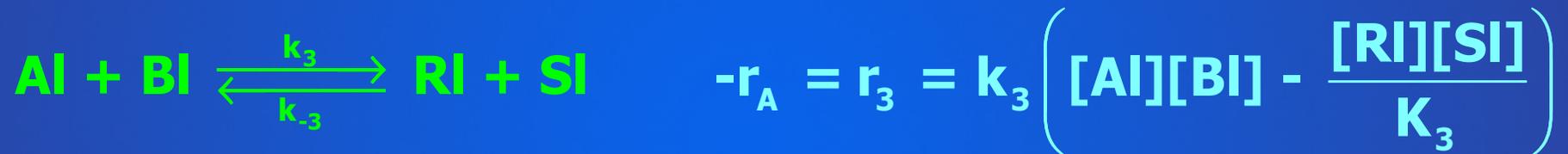
## EFFECTO DEL NÚMERO DE CENTROS CONSIDERADOS

### ECUACIÓN CINÉTICA CON CONTROL DE LA REACCIÓN QUÍMICA

La **etapa de reacción** es la **etapa controlante** (más lenta)

Las etapas de **adsorción y desorción** están en **equilibrio**

Velocidad de reacc. global = velocidad de reacc. de etapa más lenta



Balance global de centros activos  $[L] = [I] + [AI] + [BI] + [RI] + [SI]$

$$[AI] = K_A P_A [I]$$

$$[BI] = K_B P_B [I]$$

$$[RI] = K_R P_R [I]$$

$$[SI] = K_S P_S [I]$$

$$[I] = \frac{[L]}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S}$$

# LAS ETAPAS QUÍMICAS

## EFFECTO DEL NÚMERO DE CENTROS CONSIDERADOS

### ECUACIÓN CINÉTICA CON CONTROL DE LA REACCIÓN QUÍMICA

$$-r_A = r_3 = k_3 \left( [AI][BI] - \frac{[RI][SI]}{K_3} \right)$$

$$-r_A = k_3 \left( \frac{K_A P_A [L] K_B P_B [L]}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S)^2} - \frac{1}{K_3} \frac{K_R P_R [L] K_S P_S [L]}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S)^2} \right)$$

$$-r_A = k_3 K_A K_B [L]^2 \left( \frac{P_A P_B - \frac{K_R K_S}{K_3 K_A K_B} P_R P_S}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S)^2} \right)$$

$$-r_A = \frac{k \left( P_A P_B - \frac{P_R P_S}{K} \right)}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S)^2}$$

# LAS ETAPAS QUÍMICAS

## EFFECTO DEL NÚMERO DE CENTROS CONSIDERADOS

### ECUACIÓN CINÉTICA CON CONTROL DE LA ADSORCIÓN DE A

$$-r_A = \frac{k \left( P_A P_B - \frac{P_R P_S}{K} \right)}{P_B \left( 1 + \frac{K_A P_R P_S}{K P_B} + K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S \right)}$$

### ECUACIÓN CINÉTICA CON CONTROL DE LA DESORCIÓN DE R

$$-r_A = \frac{k \left( P_A P_B - \frac{P_R P_S}{K} \right)}{P_S \left( 1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R K \frac{P_A P_B}{P_S} + K_S P_S \right)}$$

# LAS ETAPAS QUÍMICAS

## ESTRUCTURA DE LA ECUACIÓN CINÉTICA

$$-r_A = \frac{(\text{término cinético})(\text{gradiente impulsor})}{(\text{término de resistencia})}$$

Gradiente impulsor

desviación del sistema con respecto al equilibrio químico (ecuación cinética de la reacción homogénea)

Término de resistencia

resistencia a la velocidad de reacción originada por el recubrimiento de los centros activos con diferentes especies presentes en el medio

Cuando controla la reacción química

$$(1 + K_A P_A + \dots + K_R P_R + \dots)^n$$

n: numero de centros activos involucrados

Cuando controla la adsorción de un reactivo en el término de resistencia no aparece la presión parcial de este reactivo

$$1 + \frac{K_A}{K} P_R + K_R P_R + K_I P_I$$

$$P_B \left( 1 + \frac{K_A}{K} \frac{P_R P_S}{P_B} + K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S \right)$$

Cuando controla la desorción de un producto en el término de resistencia no aparece la presión parcial de este producto

$$1 + K_A P_A + K_R K P_A + K_I P_I$$

$$P_S \left( 1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R K \frac{P_A P_B}{P_S} + K_S P_S \right)$$

# LAS ETAPAS FÍSICAS

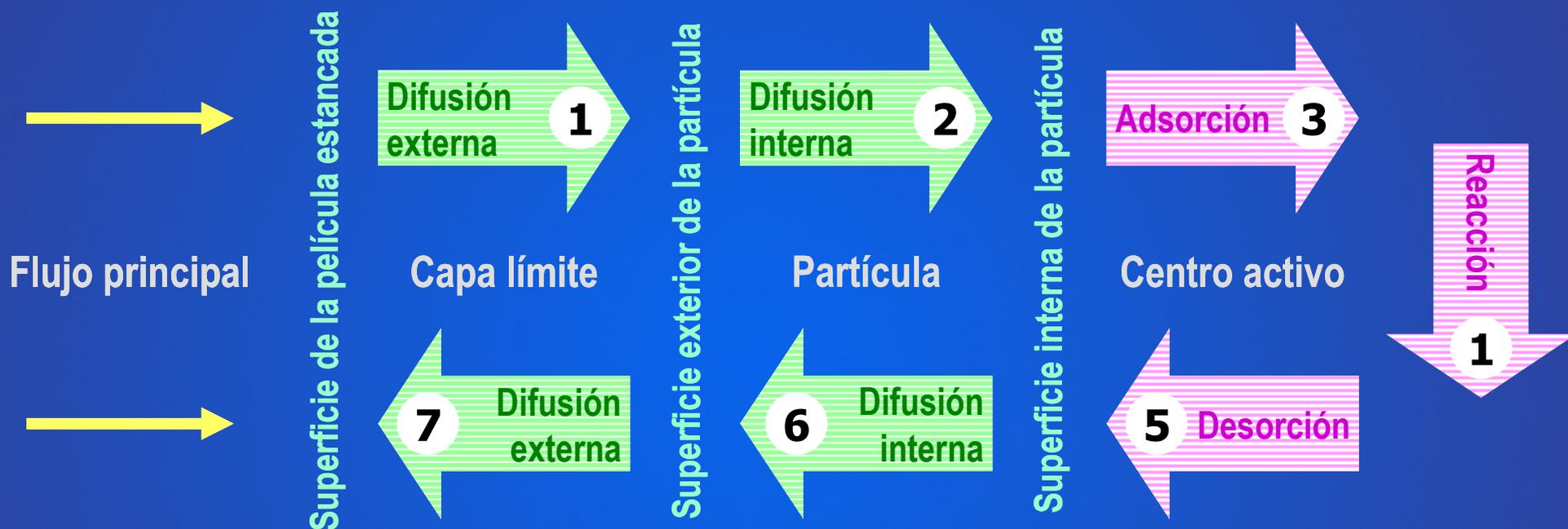
## ETAPAS EN EL MECANISMO DE LA REACCIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA

Son etapas en serie (consecutivas)

1. Los reactivos pasan desde la fase fluida hasta la superficie externa del sólido, por difusión
2. Los reactivos pasan desde la superficie de la partícula hasta el interior de los poros, por difusión
3. Los reactivos entran en contacto con el catalizador y se adsorben sobre los centros activos
4. Reacción química en el centro activo y formación de productos
5. Los productos se separan (desorben) de los centros activos
6. Los productos salen por difusión desde el interior de los poros hasta la superficie exterior de la partícula
7. Los productos se difunden desde la superficie externa de la partícula hasta la fase fluida

# LAS ETAPAS FÍSICAS

## ETAPAS EN EL MECANISMO DE LA REACCIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA



ETAPAS 1 / 2 / 7 / 8

ETAPAS 4 / 5 / 6

etapas físicas (transferencia de materia)

difusión externa e interna de reactivos y productos

etapas químicas

adsorción de reactivos, reacción, desorción de productos

# LAS ETAPAS FÍSICAS

Se ha despreciado para la deducción de las ecuaciones cinéticas (control de etapas químicas) **el efecto de las etapas físicas** considerando que **no limitaban la velocidad de reacción** (son mucho más rápidas que las etapas químicas)

La utilización de una **ecuación cinética con control de una etapa química** supone que:

**la concentración en el interior de la partícula=**

**=la concentración en la superficie de la partícula=**

**=la concentración en el seno de la fase fluida**

A continuación se analizará el **estudio y modelado de las etapas de difusión** tanto **externa** como **interna** (Fenómenos de Transporte), para poder establecer el **modo de realización de los experimentos** de tal forma que se pueda considerar que la **ecuación cinética** de una reacción catalítica heterogénea es la **ecuación cinética de una etapa química** (adsorción, reacción o desorción)

# LAS ETAPAS FÍSICAS

La **transferencia de materia** en el sistema heterogéneo está gobernada por las **leyes de la difusión**

$$\left( \text{Flujo de componente} \right) = \frac{\text{Gradiente de concentración}}{\text{Resistencia al flujo}}$$

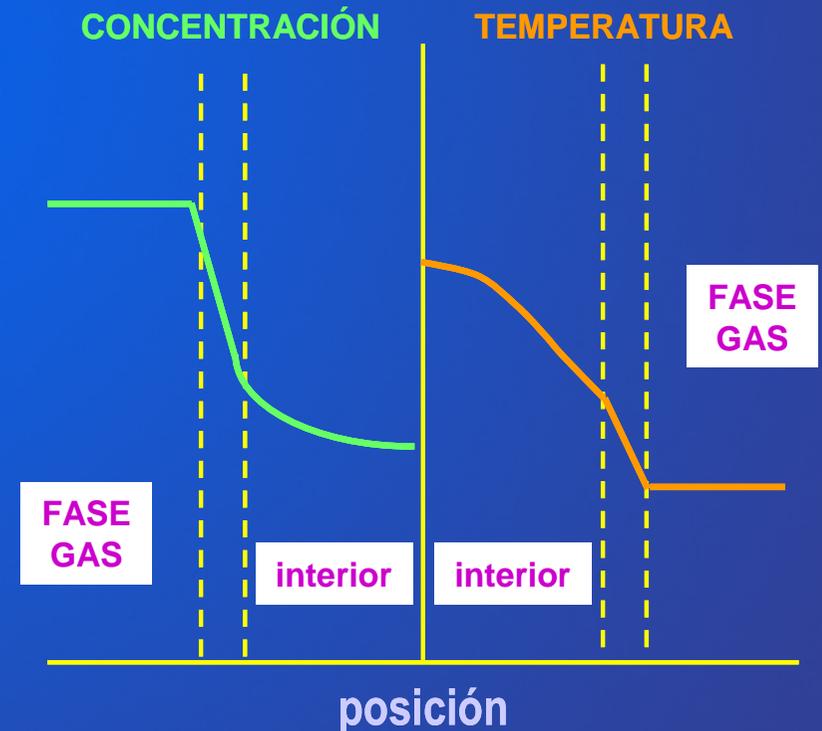
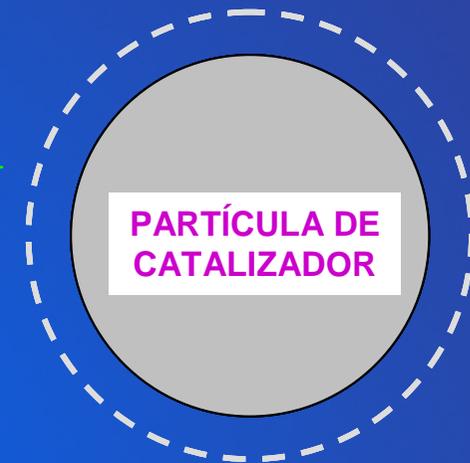
Si la **resistencia a la transferencia de materia** es elevada en alguna de las etapas físicas se producirá **una diferencia de concentraciones**

Una **resistencia exterior alta** ocasiona gradientes externos

$$C_A (\text{superficie cat.}) \neq C_A (\text{seno fase fluida})$$

Una **resistencia interna alta** provoca gradientes internos

$$C_A (\text{interior del catalizador}) \neq C_A (\text{posición})$$



# LAS ETAPAS FÍSICAS

**El estudio de las etapas físicas permitirá:**

**La determinación de los perfiles de concentración:**

Desde el seno de la fase fluida hasta el exterior de la superficie de la partícula de catalizador

Desde la superficie externa de la partícula hasta el interior de la partícula (poros)

**Comprobación experimental de la ausencia de control difusional externo e interno**

Se asume que la reacción se lleva a cabo en **condiciones isotermas**

$$\left( \begin{array}{l} \text{Flujo de} \\ \text{calor} \end{array} \right) = \frac{\text{Gradiente de temperatura}}{\text{Resistencia}}$$

la temperatura en el interior de la partícula =  
= la temperatura en la superficie de la partícula =  
= la temperatura en el seno de la fase fluida

# LAS ETAPAS FÍSICAS

## GRADIENTES EXTERNOS DE CONCENTRACIÓN. RESISTENCIA A LA DIFUSIÓN EXTERNA

Suposiciones } la difusión interna y la transferencia de energía son rápidas  
no existen gradientes de concentración en el interior de los poros y que la partícula es isoterma

$$N'_A = k_c (P_A - P_{A_s})$$

$N'_{A}$ , mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	Flujo de A desde el exterior hasta la superficie de la partícula
$k_c$ , mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> atm <sup>-1</sup>	Coefficiente de transferencia de materia
$P_A$ , atm	Presión parcial de A en la fase gas, (variable exper.)
$P_{A_s}$ , atm	Presión parcial de A en la superficie externa

# LAS ETAPAS FÍSICAS

## GRADIENTES EXTERNOS DE CONCENTRACIÓN. RESISTENCIA A LA DIFUSIÓN EXTERNA

Balance de materia (estado estacionario) en el exterior de la partícula

$$\left( \text{La cantidad de A que llega a la superficie de la partícula} \right) = \left( \text{La cantidad de A que desaparece por reacción} \right)$$

$$k_c (P_A - P_{A_s}) = \left[ -r_A (P_{A_s}) \right] \frac{\rho_a}{a_m}$$

$\rho_a$ , g cm<sup>-3</sup>

Densidad aparente de la partícula sólida  
(técnicas de caracterización)

$a_m$ , cm<sup>2</sup> cm<sup>-3</sup>

Superficie externa/volumen de partícula  
(técnicas de caracterización)

$k_c$ , mol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>

Coefficiente de transferencia de materia  
(fenómenos de transporte)

$-r_A(P_{A_s})$ , mol g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

Velocidad de reacción evaluado para la presión parcial (concentración) en la superficie del catalizador

**La resolución del balance de materia permite determinar la presión (concentración) en la superficie del catalizador**

# LAS ETAPAS FÍSICAS

## GRADIENTES EXTERNOS DE CONCENTRACIÓN. RESISTENCIA A LA DIFUSIÓN EXTERNA CÁLCULO DE $k_c$

Se supone que la corriente gaseosa es una mezcla desde los reactivos se difunden hacia la partícula, los productos se difunden en sentido contrario y los inertes no se difunden

$$k_c = \frac{D_{Am} Sh}{d_p}$$

Sh: número de Sherwood

$$Sh = 2 + 0,6 \times Re^{1/2} Sc^{1/3}$$

Correlación de Frössling

$$Re = \frac{v d_p}{\nu}$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{Am}}$$

$\rho$ , g cm<sup>-3</sup>

Densidad del fluido

$\nu$ , cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>

Viscosidad cinemática

$d_p$ , cm

Diámetro de partícula

$v$ , cm s<sup>-1</sup>

Velocidad del fluido

$D_{Am}$ , cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>

Difusividad del componente A en la mezcla

$$\frac{1}{D_{Am}} = \sum_{i \neq A}^n \frac{1}{D_{A_i}} \left( y_i - \frac{N'_i}{N'_A} y_A \right)$$

# LAS ETAPAS FÍSICAS

## GRADIENTES EXTERNOS DE CONCENTRACIÓN. RESISTENCIA A LA DIFUSIÓN EXTERNA CÁLCULO DE $k_c$

Para  $Re > 25$

$$Sh = 0,6Re^{1/2}Sc^{1/3}$$

$$\frac{k_c d_p}{D_{Am}} = 0,6 \times \left( \frac{v d_p}{\nu} \right)^{1/2} \times \left( \frac{\nu}{D_{Am}} \right)^{1/3}$$

$$k_c = 0,6 \times \underbrace{\left( \frac{D_{Am}^{2/3}}{\nu^{1/6}} \right)}_{\text{Temperatura}} \times \underbrace{\left( \frac{v^{1/2}}{d_p^{1/2}} \right)}_{\text{Condiciones de flujo}}$$

**Temperatura** **Condiciones de flujo**  
**Presión** (velocidad lineal de paso del fluido gaseoso ( $v$ ) y tamaño de partícula del catalizador ( $d_p$ ))

# LAS ETAPAS FÍSICAS

## GRADIENTES EXTERNOS DE CONCENTRACIÓN. RESISTENCIA A LA DIFUSIÓN EXTERNA

$$k_c = f(v, d_p)$$

$$k_c (P_A - P_{A_s}) = \left[ -r_A (P_{A_s}) \right] \frac{\rho_a}{a_m}$$

El gradiente de concentración  $\Delta P = (P_A - P_{A_s})$  disminuirá (resistencia a la transferencia de materia)

Si disminuye la velocidad de reacción  
Si aumenta  $k_c$

$$\text{Si } v \downarrow \downarrow \Rightarrow k_c \downarrow$$

el espesor de la capa límite de transferencia de materia es grande y la difusión limita la reacción

$$\text{Si } v \uparrow \uparrow \Rightarrow k_c \uparrow$$

el espesor de la capa límite disminuye y la transferencia de materia a través de la capa de la frontera no limita la velocidad

**Un aumento de la velocidad de paso (lineal) disminuye la resistencia a la transferencia de materia en el exterior de la partícula**

# LAS ETAPAS FÍSICAS

## GRADIENTES EXTERNOS DE CONCENTRACIÓN. RESISTENCIA A LA DIFUSIÓN EXTERNA

El cálculo teórico de los gradientes es laborioso

Estimación de numerosas propiedades de transporte

Errores asociados en la estimación

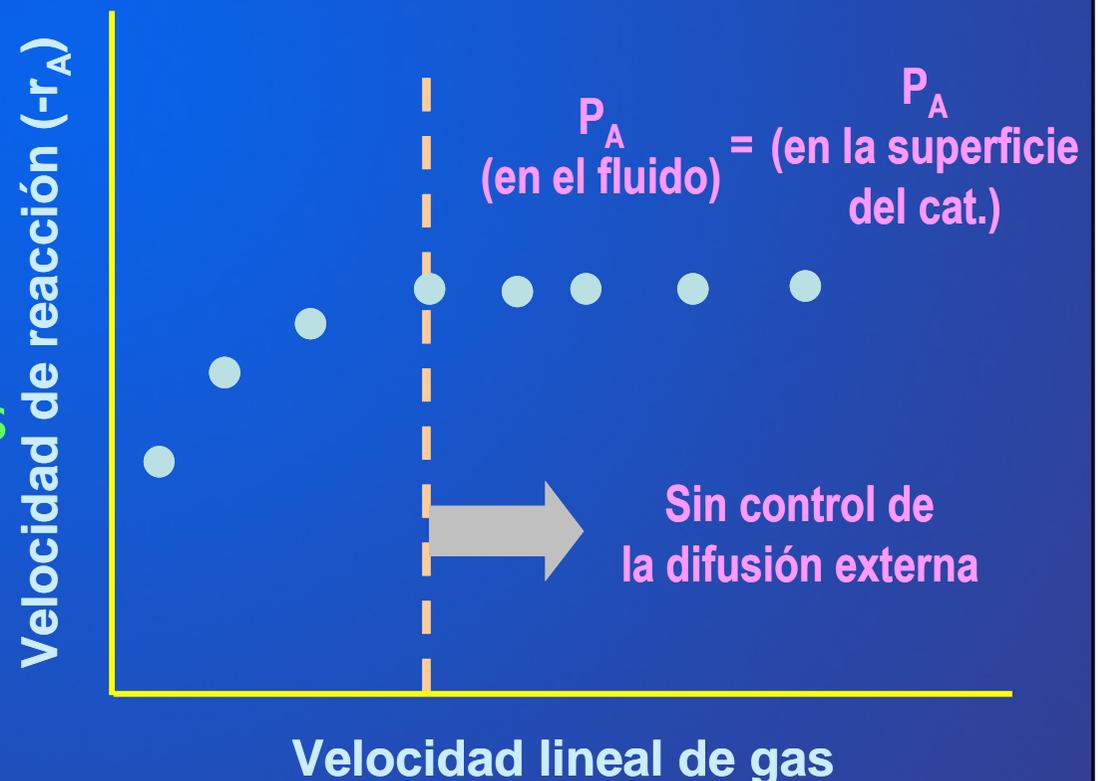


Es necesaria una **comprobación experimental** de la ausencia de controles de difusión externa

Se realizan una serie de ensayos variando la velocidad lineal de paso de los gases manteniendo constantes el resto de las variables de operación

Velocidad de reacción limitada por difusión externa

Velocidad de reacción limitada por la reacción química



# LAS ETAPAS FÍSICAS

## GRADIENTES EXTERNOS DE CONCENTRACIÓN. RESISTENCIA A LA DIFUSIÓN INTERNA

Suposiciones

la difusión externa y la transferencia de energía son rápidas  
no existen gradientes de concentración en el exterior de la partícula y que la partícula es isoterma

Se produce la difusión de los reactivos y productos en el interior de los poros del catalizador  $\Rightarrow$  **coeficiente de difusión en los poros**

La **difusión en los poros** es la suma de dos contribuciones

**Difusión molecular** (por choques de las moléculas entre sí)

**Difusión de Knudsen** (por choques de las moléculas contra las paredes de poros)

$$D_{KA} = 97000 r_p \sqrt{T/M_A}$$

$$\frac{1}{D_{Am}} = \frac{1}{D_{KA}} + \sum_{i \neq A}^n \frac{1}{D_{A_i}} \left( y_i - \frac{N'_i}{N'_A} y_A \right)$$

# LAS ETAPAS FÍSICAS

## GRADIENTES EXTERNOS DE CONCENTRACIÓN. RESISTENCIA A LA DIFUSIÓN INTERNA

$$\frac{1}{D_{Am}} = \frac{1}{D_{KA}} + \sum_{i=1}^n \frac{1}{D_{Ai}} \left( y_i - \frac{N'_i}{N'_A} y_A \right)$$

$D_{Am}$  debe  
ser corregido

Depende de la fracción de volumen de poros  
(porosidad  $\varepsilon$ )

Depende del grado de entrecruzamiento de los poros  
(tortuosidad  $\tau=1/\varepsilon$ )

$$D_{e,Am} = D_{Am} \frac{\varepsilon}{\tau} = D_{Am} \varepsilon^2$$

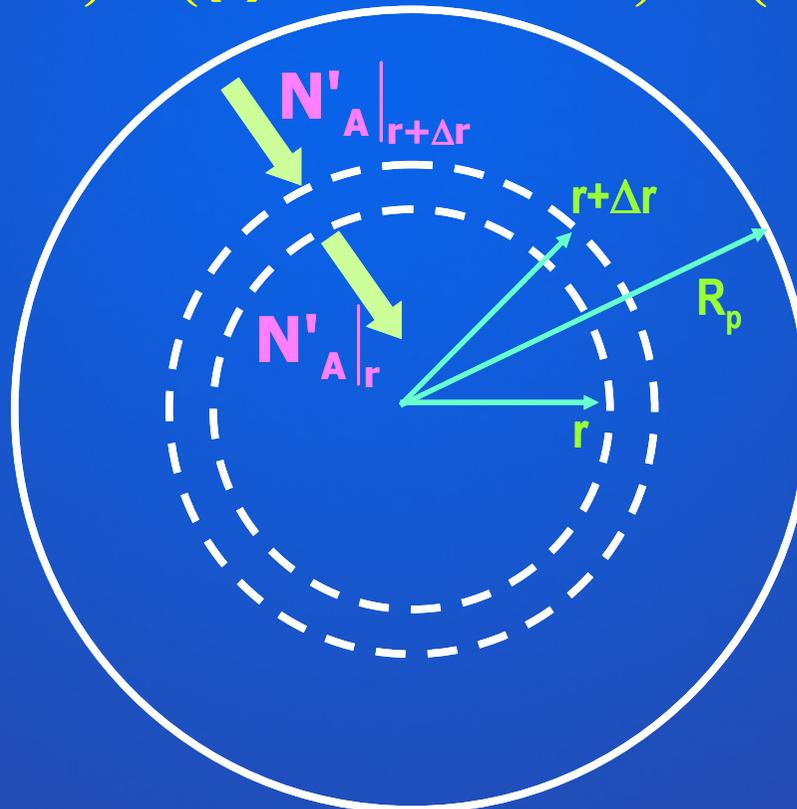
Difusividad efectiva de A en  
la mezcla de reacción

# LAS ETAPAS FÍSICAS

## GRADIENTES EXTERNOS DE CONCENTRACIÓN. RESISTENCIA A LA DIFUSIÓN INTERNA

Balance de materia (estado estacionario) en un elemento de volumen del interior de la partícula

$$\left( \begin{array}{l} \text{La cantidad de A} \\ \text{que entra por la} \\ \text{superficie exterior} \\ \text{(r+\Delta r)} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{l} \text{La cantidad de A} \\ \text{que sale por la} \\ \text{superficie interior} \\ \text{(r)} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{l} \text{La cantidad de A} \\ \text{que desaparece} \\ \text{por reacción} \\ \text{dentro de } \Delta r \end{array} \right)$$



# LAS ETAPAS FÍSICAS

## GRADIENTES EXTERNOS DE CONCENTRACIÓN. RESISTENCIA A LA DIFUSIÓN INTERNA

$$N'_A 4\pi r^2 \Big|_r - N'_A 4\pi r^2 \Big|_{r+\Delta r} = \rho_a [-r_A(P_A, T)] [4\pi r^2 \Delta r]$$

Dividiendo entre  $4\pi\Delta r$

reordenando

$$-\frac{1}{r^2} \frac{(r^2 N'_A) \Big|_{r+\Delta r} - (r^2 N'_A) \Big|_r}{\Delta r} = \rho_a [-r_A(P_A, T)]$$

Si  $\Delta r \rightarrow 0$

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 N'_A) = \rho_a [-r_A(P_A, T)]$$

# LAS ETAPAS FÍSICAS

## GRADIENTES EXTERNOS DE CONCENTRACIÓN. RESISTENCIA A LA DIFUSIÓN INTERNA

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 N'_A) = \rho_a [-r_A(P_A, T)]$$

Introduciendo  
la ley de Fick



$$N'_A = -D_{e,Am} \frac{dC_A}{dr} =$$

$$= -\frac{D_{e,Am}}{RT} \frac{dP_A}{dr}$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{D_{e,Am}}{RT} \frac{dP_A}{dr} \right) = \rho_a [-r_A(P_A, T)]$$

Condiciones de  
contorno



$$r = R_p \quad P_A = P_{AS}$$

$$r = 0 \quad \frac{dP_A}{dr} = 0$$

$$P_A = P_A(r)$$

$$P_A = P_{AS} \frac{\sinh\left(3\Phi_s \frac{r}{R_p}\right)}{\left(\frac{r}{R_p}\right) \sinh(3\Phi_s)}$$

$\Phi_s$  = módulo de Thiele

$$= \frac{R_p}{3} \sqrt{\frac{kP_{AS}^{n-1}}{CD_{e,Am}}}$$

**R. irreversible de orden n**

$$-r_A = kP_A^n \quad \Delta n = 0$$

# LAS ETAPAS FÍSICAS

## GRADIENTES EXTERNOS DE CONCENTRACIÓN. RESISTENCIA A LA DIFUSIÓN INTERNA

La **velocidad de reacción puntual** es un parámetro de **difícil cálculo**  
Se utiliza la **velocidad media en la partícula de catalizador**

### FACTOR DE EFICACIA ( $\eta$ )

$$\eta = \frac{\text{velocidad de reacción real media en la partícula}}{\text{velocidad de reacción en condiciones de superficie}} = \frac{\overline{(-r_A)}}{(-r_A)_S}$$

$$\eta = \frac{\frac{1}{V} \int_0^V [-r_A(P_A, T)] dV}{-r_A(P_{A_S}, T)} \quad \eta = \frac{3 \int_0^{R_p} [-r_A(P_A, T)] r^2 dr}{R_p^3 (-r_A(P_{A_S}, T))}$$

**Partícula esférica**

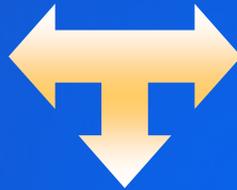
$\eta = 1$  No control difusional (gradientes internos despreciables)

$\eta \rightarrow 0$  Fuerte descenso de la concentración con la posición  
Control difusional (interno) importante

# LAS ETAPAS FÍSICAS

## GRADIENTES EXTERNOS DE CONCENTRACIÓN. RESISTENCIA A LA DIFUSIÓN INTERNA CÁLCULO DEL FACTOR DE EFICACIA ( $\eta$ )

$$\eta = \frac{\frac{1}{V} \int_0^V [-r_A(P_A, T)] dV}{-r_A(P_{A_s}, T)} \quad (4\pi R_p^2) \frac{D_{e,Am}}{RT} \left( \frac{dP_A}{dr} \right) \Big|_{r=R_p} = \eta \rho_a [kP_{A_s}] \left( \frac{4}{3} \pi R_p^3 \right)$$



$$\eta = \frac{1}{\Phi_s} \left( \frac{1}{\tanh(3\Phi_s)} - \frac{1}{(3\Phi_s)} \right)$$

$\Phi_s$  = módulo de Thiele

$$= \frac{R_p}{3} \sqrt{\frac{kP_{A_s}^{n-1}}{CD_{e,Am}}}$$

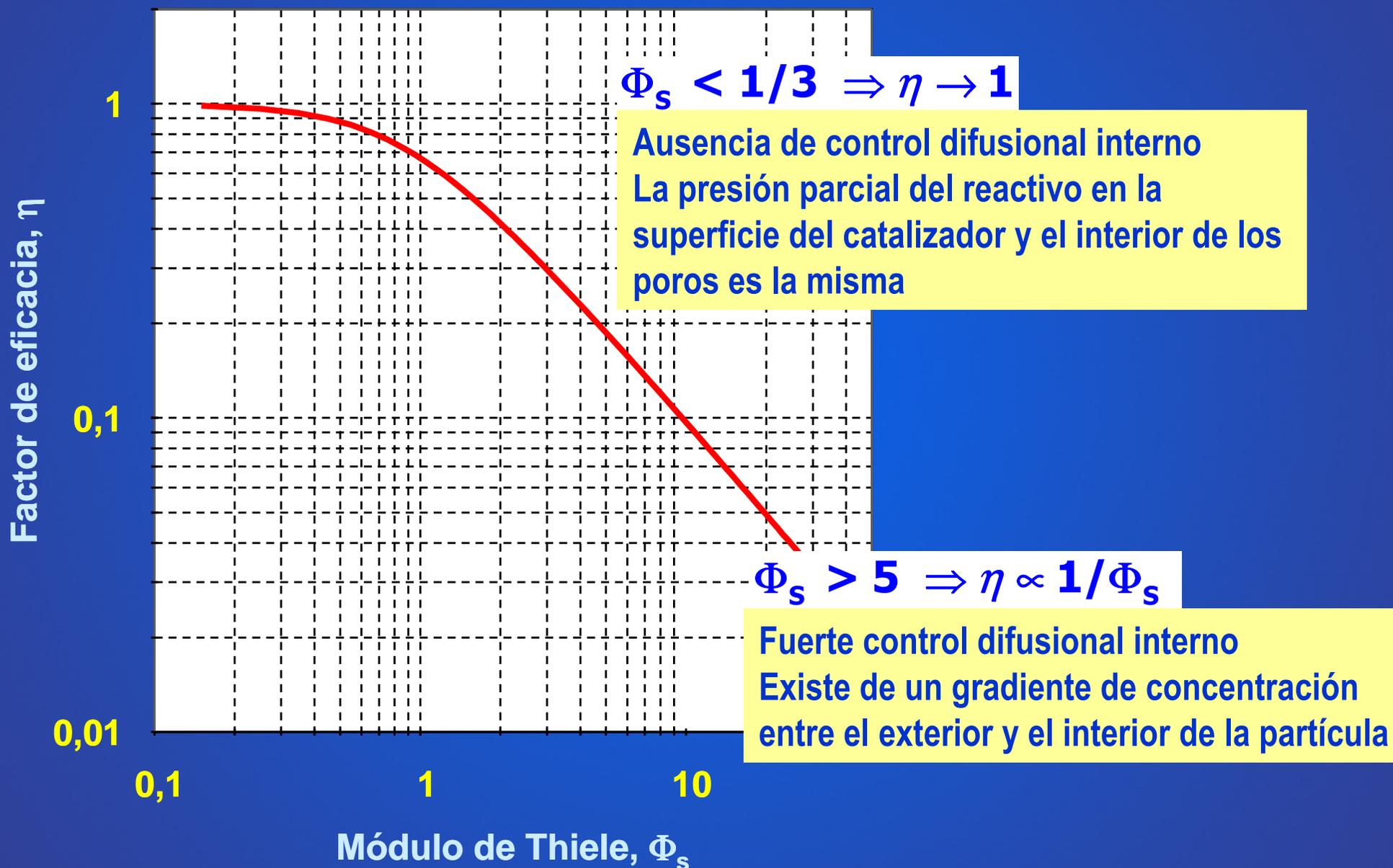
**R. irreversible de orden n  $\Delta n = 0$   
partícula esférica**

El factor de eficacia  
será más bajo

Cuanto mayor sea el tamaño de partícula  
Cuanto más rápida sea la reacción  
Cuanto menor sea la difusividad efectiva

# LAS ETAPAS FÍSICAS

## GRADIENTES EXTERNOS DE CONCENTRACIÓN. RESISTENCIA A LA DIFUSIÓN INTERNA



# LAS ETAPAS FÍSICAS

## GRADIENTES EXTERNOS DE CONCENTRACIÓN. RESISTENCIA A LA DIFUSIÓN INTERNA

El estudio teórico indica que disminuyendo el tamaño de partícula aumenta el valor de eficacia



La velocidad media en el interior de la partícula es igual a la velocidad de reacción en la superficie

Se realizan una serie de experimentos variando el tamaño de partícula manteniendo el resto de las variables de operación constantes

$\Phi_s$  = módulo de Thiele

$$= \frac{R_p}{3} \sqrt{\frac{kP_a P_{A_s}^{n-1}}{CD_{e,Am}}}$$

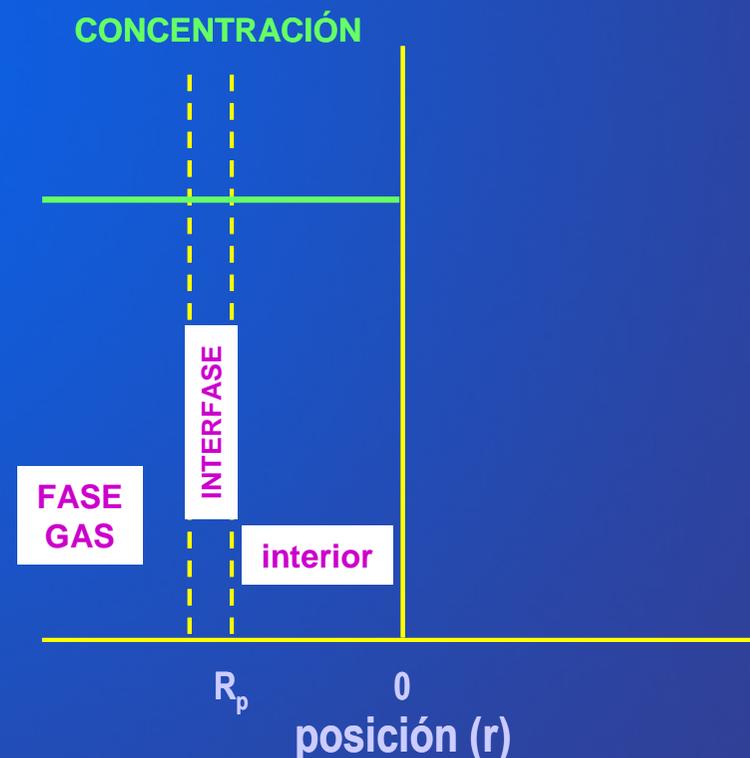


# LAS ETAPAS FÍSICAS

## CONSIDERACIONES GENERALES

Para asegurar que la velocidad de reacción de una reacción heterogénea catalítica no está controlada por fenómenos de difusión externa e interna se debe realizar una serie de comprobaciones previas de carácter experimental

Como se ha indicado a lo largo del tema, los ensayos cinéticos deben realizarse con una velocidad lineal de paso del fluido suficientemente elevada y con un tamaño de partícula de catalizador suficientemente pequeño



# LAS ETAPAS FÍSICAS

## CONSIDERACIONES GENERALES

En estas condiciones de reacción (ausencia de control difusional externo e interno) se puede asumir que

1

la concentración en el interior de la partícula=  
=la concentración en la superficie de la partícula=  
=la concentración en el seno de la fase fluida

2

La ecuación cinética de la reacción será la ecuación cinética de alguna de las etapas químicas (adsorción, reacción química o desorción) que conforman el mecanismo de reacción (es lo que se denomina control de la velocidad por una etapa química)

3

Los valores de  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_R$ ,  $P_S$ , etc. de esta ecuación cinética, que rigurosamente son los valores en las proximidades del centro catalítico, serán los valores experimentales que se miden en el seno de la fase fluida

# TEMA 7. MECANISMOS DE REACCIÓN SOBRE CATALIZADORES SÓLIDOS