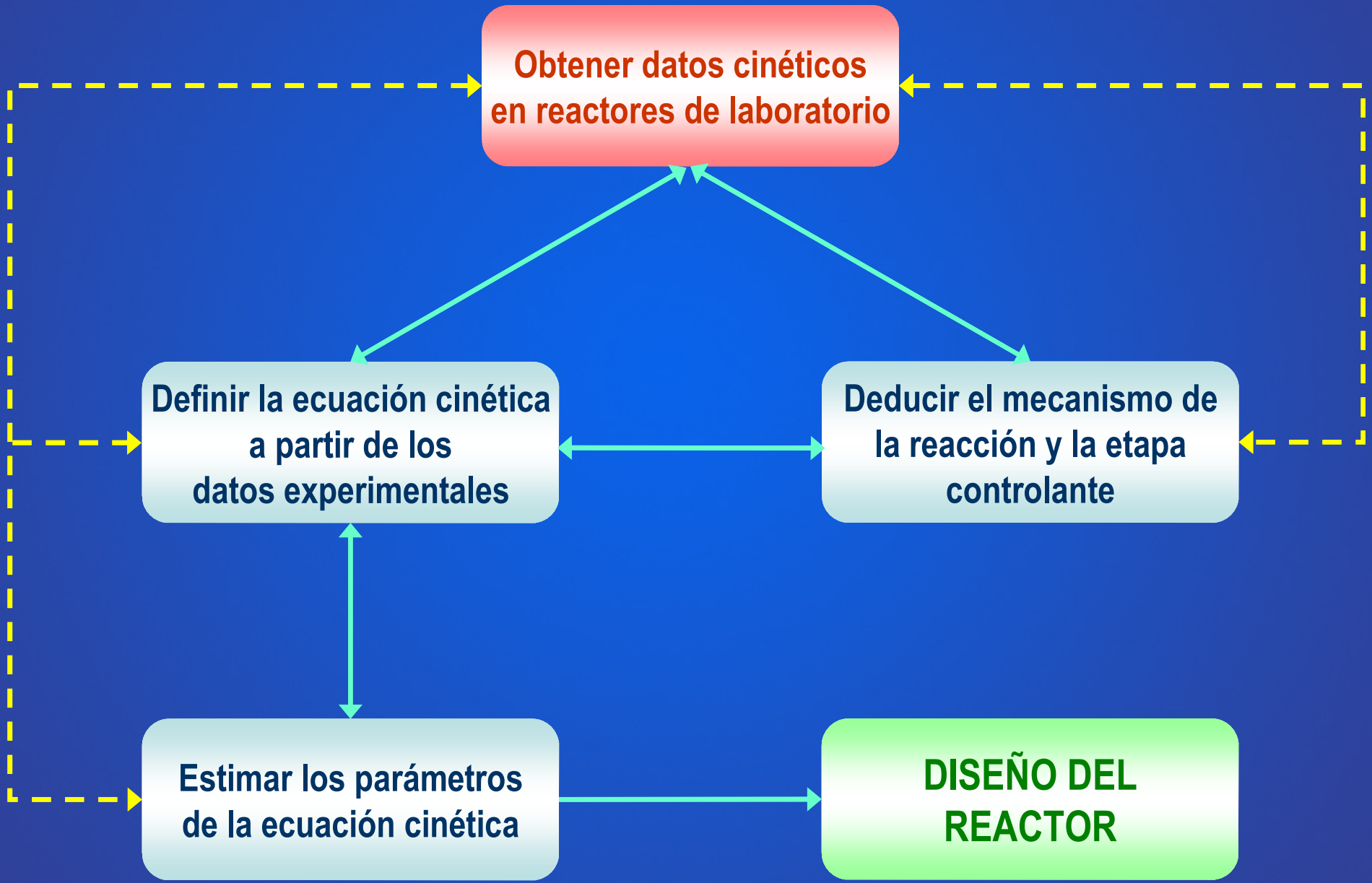
TEMA 8.
MÉTODOS CINÉTICOS EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA

OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

INTRODUCCIÓN

DIAGRAMA DE FLUJO DE INFORMACIÓN CINÉTICA NECESARIA PARA EL DISEÑO DEL REACTOR



OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS DE LA APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS CINÉTICOS EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA

- Desarrollo de la metodología para la obtención de datos experimentales para la determinación de la ecuación cinética
- Aplicación de los métodos para la discriminación entre modelos cinéticos mecanísticos
- Estimación de los correspondientes parámetros cinéticos

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

$$-r_A = kP_A^n$$

En ocasiones, y siempre como una aproximación, una reacción catalítica heterogénea puede modelarse cinéticamente de forma análoga a una reacción homogénea.
Esto evidentemente implica limitaciones pero simplifica el diseño posterior del reactor debido a la sencillez de la ecuación cinética

OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

INTRODUCCIÓN

CONSIDERACIONES PRELIMINARES

Existen ciertas diferencias entre la definición de la velocidad de reacción ($-r_A$) para las reacciones homogéneas y las reacciones heterogéneas catalíticas

Reacciones homogéneas

mol (volumen reactor)$^{-1}$ (tiempo)$^{-1}$

Reacciones catalíticas heterogéneas

mol (volumen de catalizador)$^{-1}$ (tiempo)$^{-1}$

Generalmente, el volumen de catalizador (correspondiente al volumen total de las partículas en el reactor y cuya medida implica un cierto error) se sustituye por la masa de catalizador (W)

Reacciones catalíticas heterogéneas

mol (masa de catalizador)$^{-1}$ (tiempo)$^{-1}$

Por otra parte, aunque las partículas de catalizador son introducidas en un recipiente (reactor) junto con los reactivos, en las reacciones heterogéneas catalíticas se considera que la reacción únicamente ocurre en el volumen (masa) de las partículas de catalizador y no en todo el volumen físico del reactor

OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

INTRODUCCIÓN

CONDICIONES PARA LA OBTENCIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES

- Reactor isotermo y generalmente operando en continuo
- Ausencia de controles difusionales externo e interno

C_A (seno fase fluida) = C_A (superficie cat.) = = C_A (interior del catalizador) CONTROL DE LAS ETAPAS QUÍMICAS

Selección de la velocidad lineal de paso de los gases (difusión externa) y el tamaño de partícula (difusión interna) adecuados

- Empleo de reactores (continuos) con comportamiento lo más próximo a los modelos ideales $\Rightarrow$

  Hipótesis de mezcla perfecta // Hipótesis de flujo pistón
- Facilidad de operación, muestreo y análisis
- Facilidad de construcción y bajo coste

- Unidades $(-r_A)$ en reacciones catalíticas heterogéneas

  mol (masa de catalizador)$^{-1}$ (tiempo)$^{-1}$ mol g^{-1} h^{-1}

OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE DATOS CINÉTICOS

EL REACTOR TIPO CESTA (MEZCLA PERFECTA)

CARACTERÍSTICAS

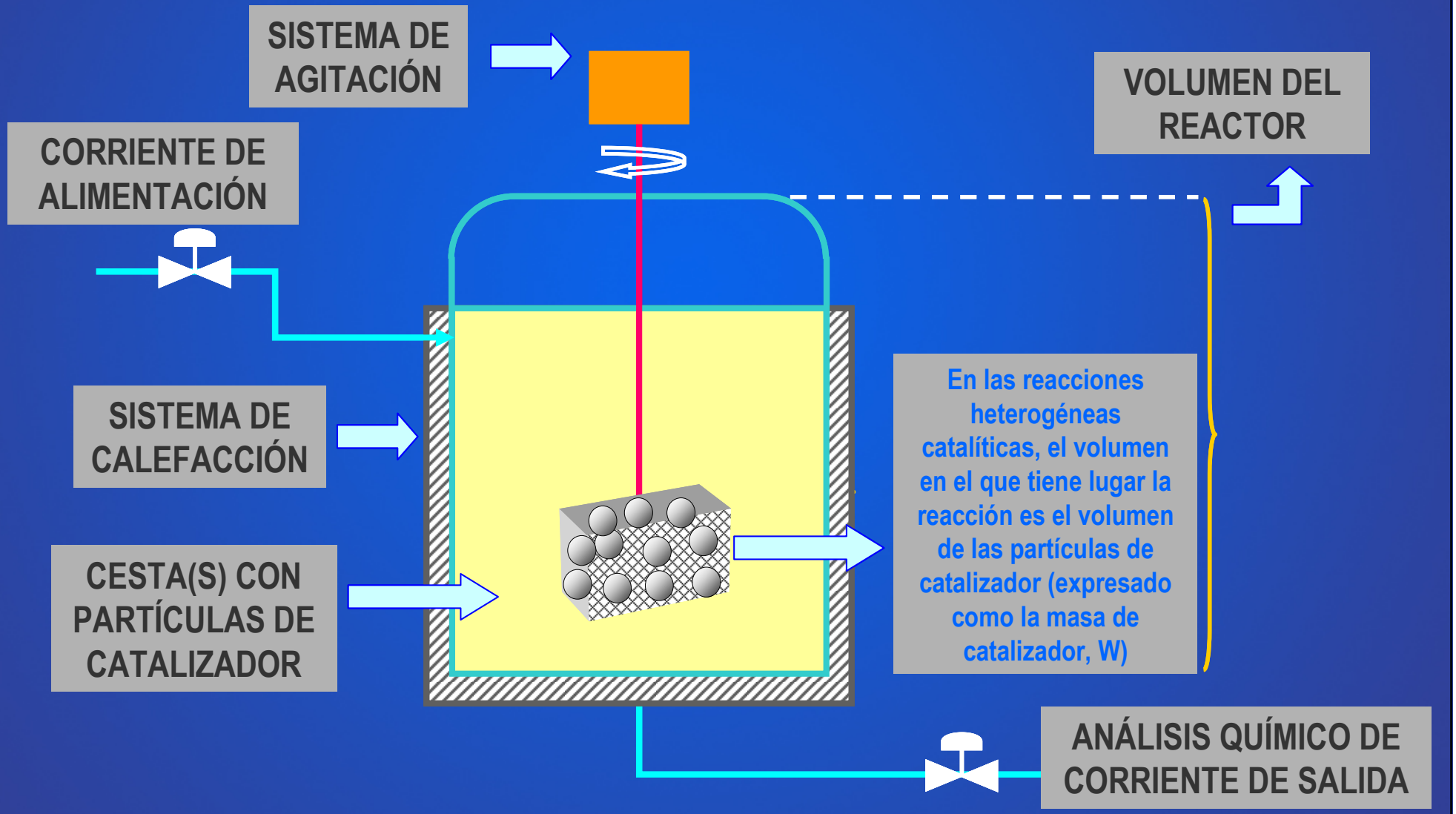
- Las partículas de catalizador están contenidas en un dispositivo (cestillas) incorporado al propio agitador y se mueven con el mismo
- La alimentación se introduce de forma continua (reactor continuo)
- Se opera con una mezcla perfecta entre el sólido y los gases (hipótesis de mezcla perfecta)
- Las propiedades (velocidad de reacción y conversión) en cualquier punto de la mezcla son idénticas e iguales a las obtenidas a la salida
- Elevada velocidad relativa sólido-gas debido a la agitación: ausencia de gradientes externos de concentración
- Adecuada elección de tamaño de partícula: ausencia de gradientes internos de concentración

OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE DATOS CINÉTICOS

EL REACTOR TIPO CESTA (MEZCLA PERFECTA)

CARACTERÍSTICAS



OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE DATOS CINÉTICOS

ECUACIÓN DE DISEÑO DEL REACTOR TIPO CESTA

Ecuación de diseño ⇒ Balance de materia

$$\begin{pmatrix}\text{moles que entran}\\ \text{por unidad de tiempo}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{moles que salen}\\ \text{por unidad de tiempo}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{moles que reaccionan}\\ \text{por unidad de tiempo}\end{pmatrix}$$

$$F_{A_0} = F_A + (-r_A)W$$

$$F_{A_0} = F_{A_0}(1 - X_A) + (-r_A)W$$

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \frac{X_A}{-r_A} \qquad -r_A = \frac{X_A F_{A_0}}{W}$$

W/F_{A0} es el tiempo espacial

Tiempo necesario para tratar un volumen de alimentación igual al volumen de reactor (expresado como la masa de catalizador)

Unidades: tiempo (masa de cat.) mol A^{-1} h g mol A^{-1}

OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE DATOS CINÉTICOS

EL REACTOR TIPO CESTA (MEZCLA PERFECTA)

OBTENCIÓN DE DATOS CINÉTICOS

- Un experimento realizado a un determinado W y F_{A0} proporciona un valor de conversión X_A y un valor de velocidad
- Se necesitan una serie de experimentos realizados a diferentes W/F_{A0} para obtener diferentes pares de valores X_A y $(-r_A)$
- Esos pares de valores se utilizarán para la determinación de los parámetros cinéticos (métodos diferenciales)

$$F_{A_0}\,(\text{mol/tiempo}) = C_{A_0}\,(\text{mol/volumen}) \cdot Q(\text{volumen/tiempo})$$

OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE DATOS CINÉTICOS

EL REACTOR DE LECHO FIJO (FLUJO PISTÓN)

CARACTERÍSTICAS

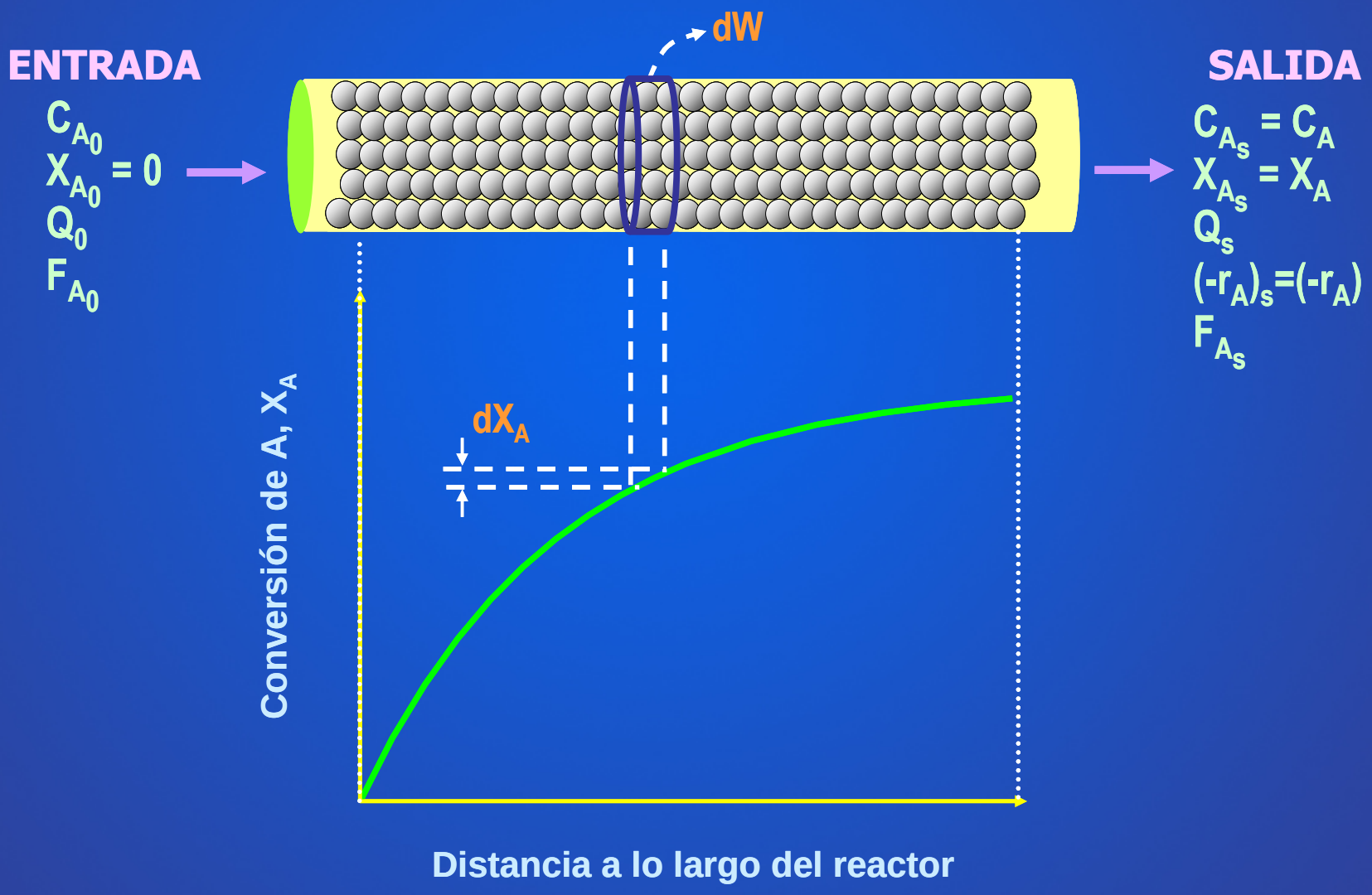
- Consiste en un tubo en cuyo interior se ha empaquetado el catalizador (lecho), a través del cual circulan los reactivos
- Reactor de fácil construcción y coste reducido
- La alimentación se introduce de forma continua (reactor continuo)
- Opera según la hipótesis de flujo pistón:
  - En cada posición longitudinal del reactor las propiedades no dependen de la posición radial
  - Todos elementos de fluido avanzan por el reactor con velocidad uniforme
- Elevada velocidad relativa sólido-gas (elevada velocidad lineal de paso de los gases): ausencia de gradientes externos de concentración
- Adecuada elección de tamaño de partícula: ausencia de gradientes internos de concentración

OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE DATOS CINÉTICOS

EL REACTOR DE LECHO FIJO (FLUJO PISTÓN)

CARACTERÍSTICAS



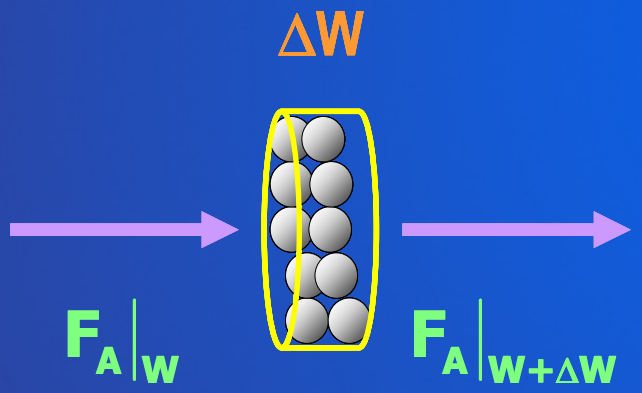
OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE DATOS CINÉTICOS

ECUACIÓN DE DISEÑO DEL REACTOR DE LECHO FIJO

Ecuación de diseño ⇒ Balance de materia

$$\begin{pmatrix}\text{moles que entran}\\ \text{por unidad de tiempo}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{moles que salen}\\ \text{por unidad de tiempo}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{moles que reaccionan}\\ \text{por unidad de tiempo}\end{pmatrix}$$



$$F_A|_W = F_A|_{W+\Delta W} + (-r_A)\Delta W$$

$$F_A = F_{A_0}(1 - X_A)$$

$$\Delta W \rightarrow 0$$

$$F_{A_0} dX_A = (-r_A)dW$$

$$-r_A = \frac{dX_A}{d(W/F_{A_0})}$$

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \int_0^{X_{A_s}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE DATOS CINÉTICOS

EL REACTOR DE LECHO FIJO (FLUJO PISTÓN)

OBTENCIÓN DE DATOS CINÉTICOS

- Un experimento realizado a un determinado W y F_{A_0} proporciona un valor de conversión X_A
- Se obtienen datos de velocidad a partir de la diferenciación de las curvas X_A frente a tiempo espacial (métodos diferenciales)

$$-r_A = \frac{dX_A}{d(W/F_{A_0})}$$

- Si se supone la ecuación cinética, la integración de la ecuación de diseño permitirá la obtención de los parámetros cinéticos (métodos integrales)

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \int_0^{X_{A_s}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE DATOS CINÉTICOS

EL REACTOR DE LECHO FIJO (FLUJO PISTÓN)

EL REACTOR DE LECHO FIJO DIFERENCIAL

Condiciones de reactor de lecho fijo diferencial (conversiones <10%)

- La concentración de los reactivos en cualquier punto del reactor puede considerarse constante y aproximadamente idéntica a la de entrada
- La velocidad de reacción es la misma en todos los puntos del lecho catalítico

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \int_{X_{Ae}}^{X_{A_s}} \frac{dX_A}{-r_A} = \frac{1}{\overline{(-r_A)}} \int_{X_{Ae}}^{X_{A_s}} dX_A = \frac{X_{A_s} - X_{A_e}}{\overline{(-r_A)}}$$

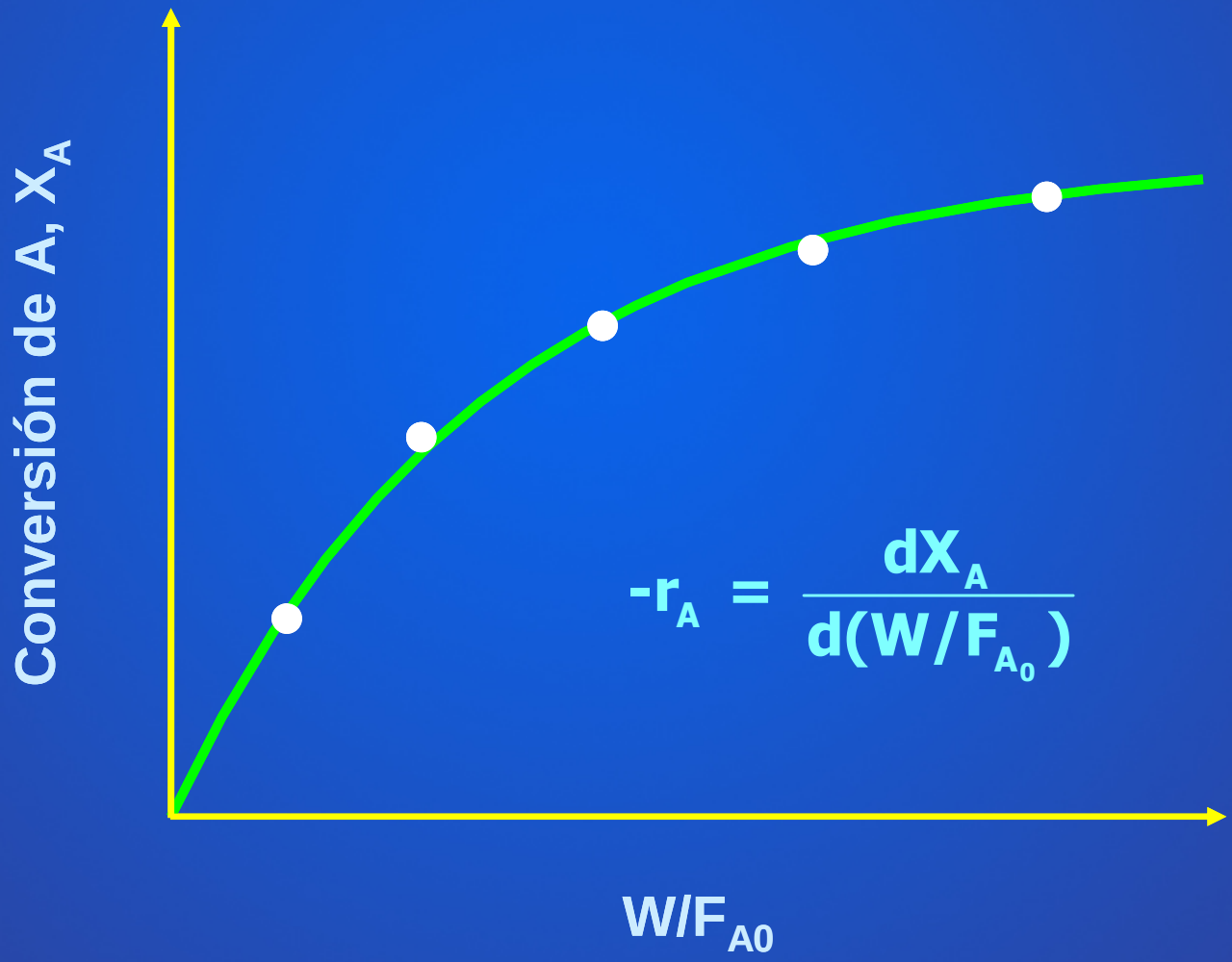
$$\overline{(-r_A)} = \frac{F_{A_0}\left(X_{A_s} - X_{A_e}\right)}{W}$$

OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE DATOS CINÉTICOS

EL REACTOR DE LECHO FIJO (FLUJO PISTÓN)

OBTENCIÓN DE DATOS CINÉTICOS



OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE DATOS CINÉTICOS

EJEMPLO (I)

En un reactor de tipo cesta que utiliza 4 gramos de catalizador se han obtenido los siguientes datos cinéticos en diversos ensayos realizados. La reacción de estudio ($A \rightarrow 1{,}5R$) es una reacción en fase líquida y en todos los experimentos la C_{A0} se ha mantenido constante (10 mol m^{-3}). Determine la ecuación cinética de orden n que representa esta reacción.

Exp.	Q_0, $m^3\ h^{-1}$	X_A
1	3	0,2
2	2	0,3
3	1,2	0,5

OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE DATOS CINÉTICOS

EJEMPLO (I)

$$A(l) \xrightarrow{cat.} 1{,}5R(l) \qquad -r_A = kC_A^n$$

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \frac{X_A}{-r_A} \qquad -r_A = \frac{X_A F_{A_0}}{W} \qquad C_A = C_{A0}(1-X_A)$$

$$\log(-r_A) = \log(k) + n_A \log(C_A)$$

Exp.	W/F_{A0}, g h mol^{-1}	$-r_A$, mol g^{-1} h^{-1}	C_A, mol m^{-3}	$\log(C_A)$	$\log(-r_A)$
1	$1{,}33\cdot10^{-4}$	1500	8	0,9031	3,1761
2	$2{,}00\cdot10^{-4}$	1500	7	0,9451	3,1761
3	$3{,}33\cdot10^{-4}$	1500	5	0,6990	3,1761

OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE DATOS CINÉTICOS

EJEMPLO (I)

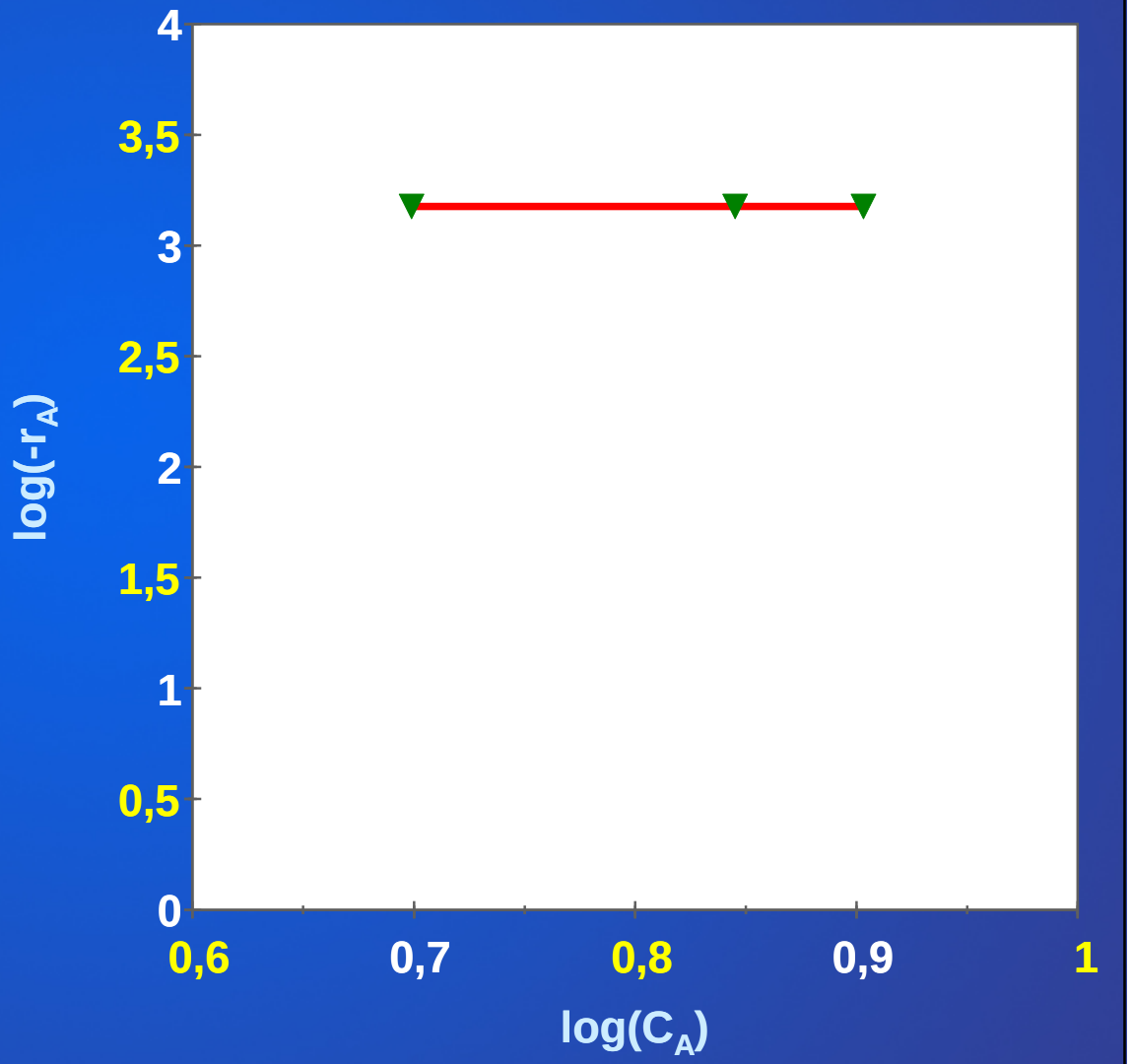
$$-r_A = kC_A^0 = k$$

SOLUCIÓN

pdte. = orden = 0

o.o. = log(k) = 3,18

k = 1500 mol g h^{-1}



OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE DATOS CINÉTICOS

EJEMPLO (II)

La reacción gas-sólido catalítica A $\rightarrow$ 4R ajustable a una ecuación cinética de orden n se estudia en un reactor de lecho fijo. En la tabla se muestran los resultados obtenidos en una serie de experimentos en los que se mantenido constante la concentración inicial de A (0,1 mol l^{-1}) y el caudal volumétrico (20 l h^{-1}). Determine la ecuación cinética.

Exp.	W, kg	C_A, mol/l
1	0,020	0,074
2	0,040	0,060
3	0,080	0,044
4	0,120	0,035
5	0,160	0,029

Nótese que se trata una reacción gas-sólido catalítica en la que existe variación en el número de moles. Esto afecta, al igual que en la aplicación de los métodos integrales en reacciones homogéneas, a la expresión de la ecuación cinética a integrar y al cálculo de la conversión (que será función de la variación fraccional de volumen, ε_A).

OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE DATOS CINÉTICOS

EJEMPLO (II)

$$A(g) \xrightarrow{cat.} 4R(g) \qquad -r_A = kC_A^n$$

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

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \int_0^{X_{A_s}} \frac{dX_A}{-r_A} \longrightarrow \frac{W}{F_{A_0}} = \frac{1}{kC_{A_0}} \int_0^{X_{A_s}} \frac{(1 + \varepsilon_A X_A)}{(1 - X_A)} dX_A$$

Orden 1

$$\frac{kC_{A_0} W}{F_{A_0}} = (1 + \varepsilon_A)\ln\frac{1}{1 - X_A} - \varepsilon_A X_A$$

$$X_A = \frac{1 - (C_A/C_{A_0})}{1 + \varepsilon_A (C_A/C_{A_0})} \qquad \varepsilon_A = 3$$

$$\frac{kC_{A_0} W}{F_{A_0}} = 4\ln\frac{1}{1 - X_A} - 3X_A = f(X_A)$$

OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE DATOS CINÉTICOS

EJEMPLO (II)

$C_{A_0} = 0{,}1 \text{ mol l}^{-1}$ $Q = 20 \text{ l h}^{-1}$

Exp.	$C_{Asalida}$, mol l^{-1}	W, kg	X_A	$C_{A0}\ W/F_{A_0}$, kg l^{-1} h	$f(X_A)$
1	0,020	0,074	0,081	0,001	0,095
2	0,040	0,060	0,143	0,002	0,188
3	0,080	0,044	0,241	0,004	0,381
4	0,120	0,035	0,317	0,006	0,574
5	0,160	0,029	0,380	0,008	0,771

OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE DATOS CINÉTICOS

EJEMPLO (II)

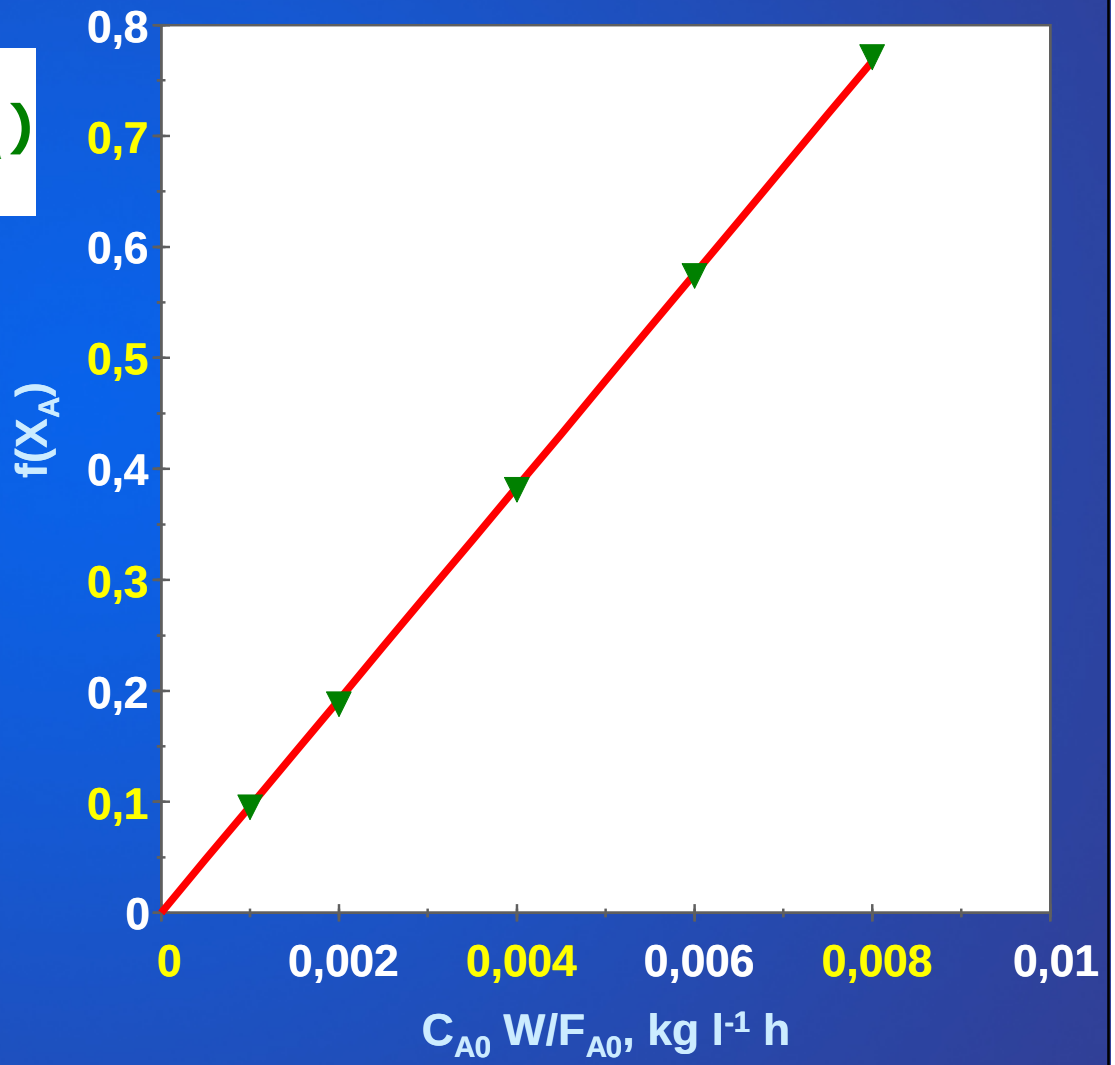
$$-r_A = kC_A^n$$

$$\frac{kC_{A_0}W}{F_{A_0}} = 4\ln\frac{1}{1-X_A} - 3X_A = f(X_A)$$

SOLUCIÓN

orden = 1

pdte. = k = 96 l kg^{-1} h^{-1}



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

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

NOTA: se recomienda resolver el problema propuesto aplicando el método diferencial, previo cálculo de datos de velocidad de reacción según

$$-r_A = \frac{dX_A}{d(W/F_{A_0})}$$

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS EN ECUACIONES CINÉTICAS MECANÍSTICAS

CONSIDERACIONES PRELIMINARES

Hasta el momento se han descrito los dos principales tipos de reactores empleados para la obtención de datos cinéticos de reacciones heterogéneas catalíticas.

Asimismo se han mostrado la aplicación de métodos diferenciales e integrales para la deducción de las ecuaciones cinéticas de este tipo de reacciones.

No obstante, para facilitar la asimilación de los métodos cinéticos se ha supuesto que las ecuaciones cinéticas de las reacciones catalíticas eran análogas a ecuaciones cinéticas de reacciones homogéneas (tipo potencial).

En esta segunda parte del tema se abordará la determinación de ecuaciones cinéticas de tipo mecanístico para reacciones catalíticas heterogéneas. El planteamiento es relativamente similar a lo visto hasta el momento con la salvedad de que la ecuación cinética tiene una estructura más compleja

OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS EN ECUACIONES CINÉTICAS MECANÍSTICAS

CONSIDERACIONES PRELIMINARES

El objetivo del análisis cinético será en primer lugar determinar la ecuación cinética de la reacción de estudio.

Para ello, conocida la reacción y el posible mecanismo de reacción, se deberán plantear las posibles ecuaciones cinéticas (con control de la adsorción, reacción o desorción).

Con datos cinéticos obtenidos en el reactor se deberá proceder a la discriminación de la ecuación cinética para luego intentar determinar el valor de sus parámetros cinéticos.

Los métodos de análisis cinético son:

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

MÉTODO DE LAS VELOCIDADES INICIALES

MÉTODO DIFERENCIAL DE ANÁLISIS DE DATOS OBTENIDOS EN REACTOR INTEGRAL

MÉTODO INTEGRAL DE ANÁLISIS DE DATOS OBTENIDOS EN REACTOR INTEGRAL

OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS EN ECUACIONES CINÉTICAS MECANÍSTICAS

EL MÉTODO DE LAS VELOCIDADES INICIALES

Este método de análisis cinético es un método muy útil para la discriminación entre posibles ecuaciones cinéticas de una reacción de estudio. Sin embargo, en muchas ocasiones no permite determinar el valor de todos los parámetros cinéticas de la ecuación

Consiste en dos etapas:

1. Cálculo de la velocidad de reacción inicial

Velocidad de reacción inicial	Velocidad de reacción correspondiente a una concentración inapreciable de productos

2. Deducción de las ecuaciones cinéticas mecanísticas, discriminación y cálculo de (algunos) parámetros cinéticos

Recuérdese que el método de las velocidades iniciales ya se ha comentado en el Tema 3, donde se aplicaba para la determinación de los órdenes de reacción parciales y la constante cinética en reacciones homogéneas.

OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS EN ECUACIONES CINÉTICAS MECANÍSTICAS

EL MÉTODO DE LAS VELOCIDADES INICIALES

CÁLCULO DE LA VELOCIDAD INICIAL

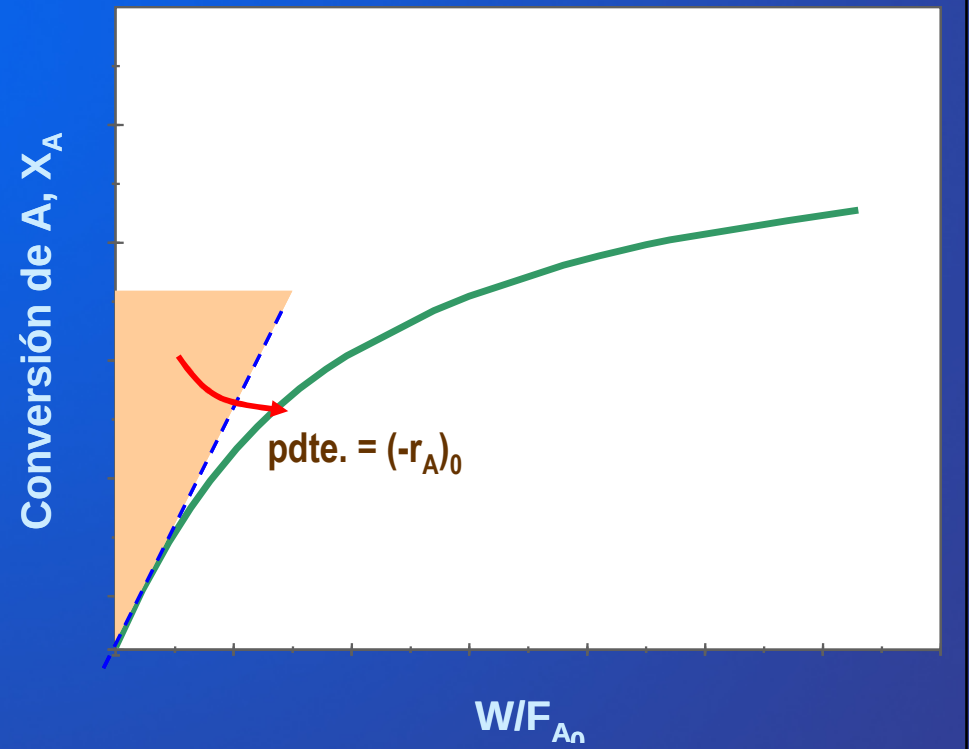
La determinación de datos de velocidad inicial depende del tipo de reactor en el que se lleven a cabo los ensayos cinéticos

Para el caso de reactor diferencial (reactor de mezcla perfecta y reactor de lecho fijo en regimen diferencial se calcula según:

$$-r_A = \frac{X_A F_{A_0}}{W}$$

Para el caso de reactor integral (reactor de lecho fijo en régimen integral) se calcula según

$$-r_A = \frac{dX_A}{d\left(W/F_{A_0}\right)}$$



OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS EN ECUACIONES CINÉTICAS MECANÍSTICAS

EL MÉTODO DE LAS VELOCIDADES INICIALES

DEDUCCIÓN DE LAS ECUACIONES CINÉTICAS MECANÍSTICAS

EJEMPLO $A \rightleftharpoons R + S$

l ⇒ centros activos vacantes
Al, Rl ⇒ c. activos ocupados por las especies A, R

mecanismo

$A + l \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Al$ Adsorción del reactivo A sobre un centro l

$Al \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} Rl + S$ Reacción (Transformación)

$Rl \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} R + l$ Desorción del producto R del centro l

El cálculo de la ecuación cinética basada en alguna de las etapas químicas asume que las etapas físicas son suficientemente rápidas. Los experimentos cinéticos deben realizarse con una velocidad lineal de paso de los gases reactivos elevados en presencia de partículas de catalizador relativamente pequeñas. Con estas condiciones se asegura la ausencia de control difusional externo e interno.

OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS EN ECUACIONES CINÉTICAS MECANÍSTICAS

EL MÉTODO DE LAS VELOCIDADES INICIALES

DEDUCCIÓN DE LAS ECUACIONES CINÉTICAS MECANÍSTICAS

Ecuación cinética con control de la adsorción

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

Ecuación cinética con control de la reacción química

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

Ecuación cinética con control de la desorción

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

OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS EN ECUACIONES CINÉTICAS MECANÍSTICAS

EL MÉTODO DE LAS VELOCIDADES INICIALES

DISCRIMINACIÓN ENTRE MODELOS MECANÍSTICOS Y CÁLCULO DE PARÁMETROS CINÉTICOS

En condiciones iniciales

$$P_R = P_S = 0 \qquad P_A = P_{A0}$$

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

adsorción de A → etapa controlante

$$-r_{A_0} = kP_{A_0}$$

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

reacción química → etapa controlante

$$-r_{A_0} = \frac{kP_{A_0}}{1 + K_A P_{A_0}}$$

$$\frac{P_{A_0}}{-r_{A_0}} = \frac{1}{k} + \frac{K_A}{k} P_{A_0}$$

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

desorción de R → etapa controlante

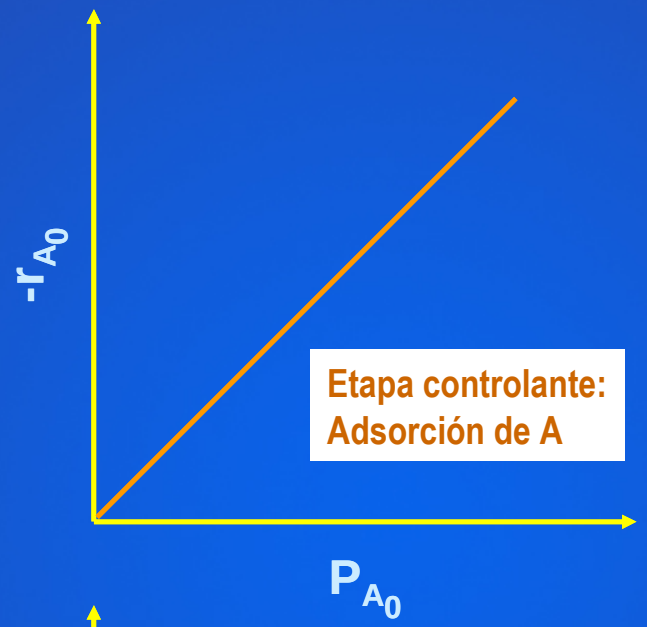
$$-r_{A_0} = \frac{k}{K_R K}$$

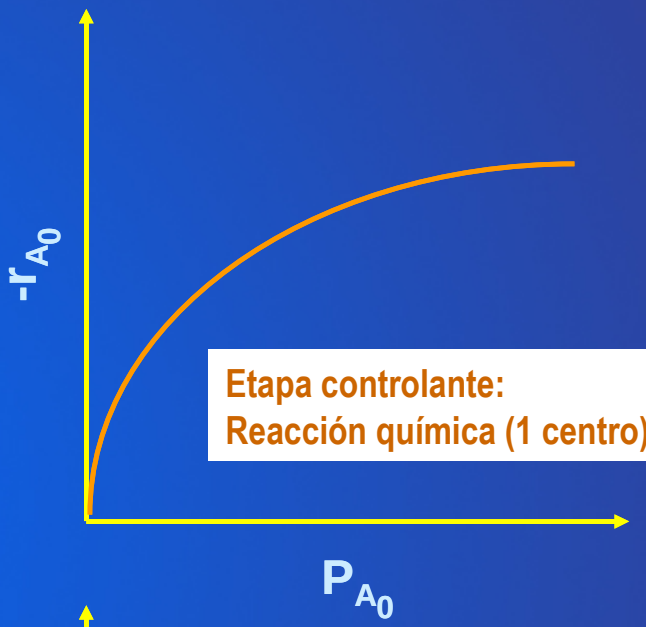
OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

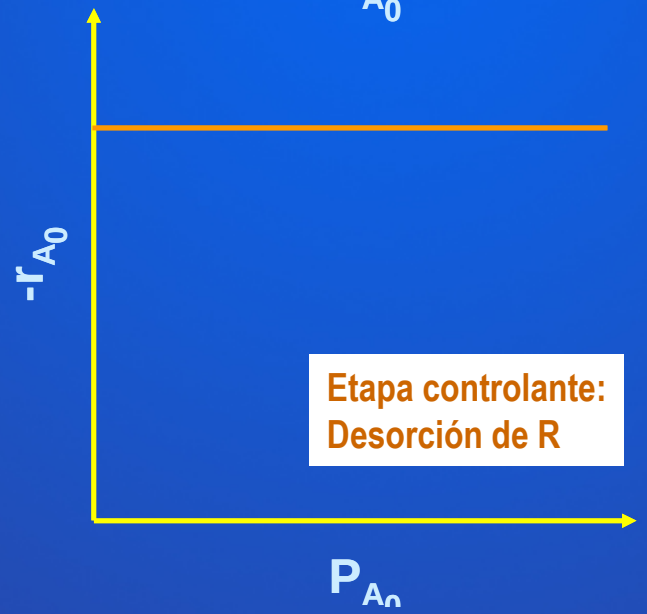
DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS EN ECUACIONES CINÉTICAS MECANÍSTICAS

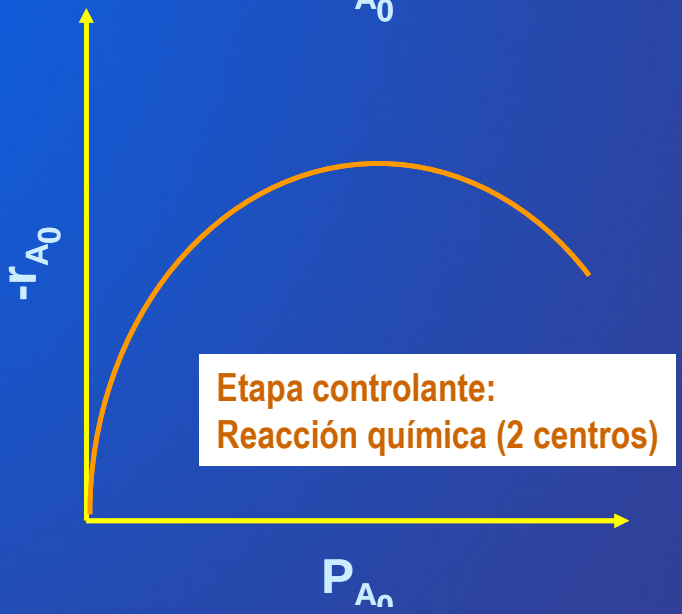
EL MÉTODO DE LAS VELOCIDADES INICIALES

DISCRIMINACIÓN ENTRE MODELOS MECANÍSTICOS









OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS EN ECUACIONES CINÉTICAS MECANÍSTICAS

EL MÉTODO DE LAS VELOCIDADES INICIALES

EJEMPLO (III)

Determinar la ecuación cinética mecanística de la deshidrogenación de alcohol bencílico a benzaldehído sobre un catalizador de cobre

$C_6H_5\text{-}CH_2OH \rightleftharpoons C_6H_5\text{-}COH + H_2$ $\qquad$ $A \rightleftharpoons R + S$

Datos: datos de conversión inicial obtenidos en reactor diferencial

serie de ensayos realizados con diferentes grados de dilución de la alimentación

270 ºC , $W/F_{A0} = 0{,}5$ g h mol^{-1}

P_{A0}, atm	0,862	0,661	0,454	0,235	0,144	0,097
$-(r_A)_0$, mol g^{-1} h^{-1}	0,32	0,30	0,26	0,20	0,14	0,10

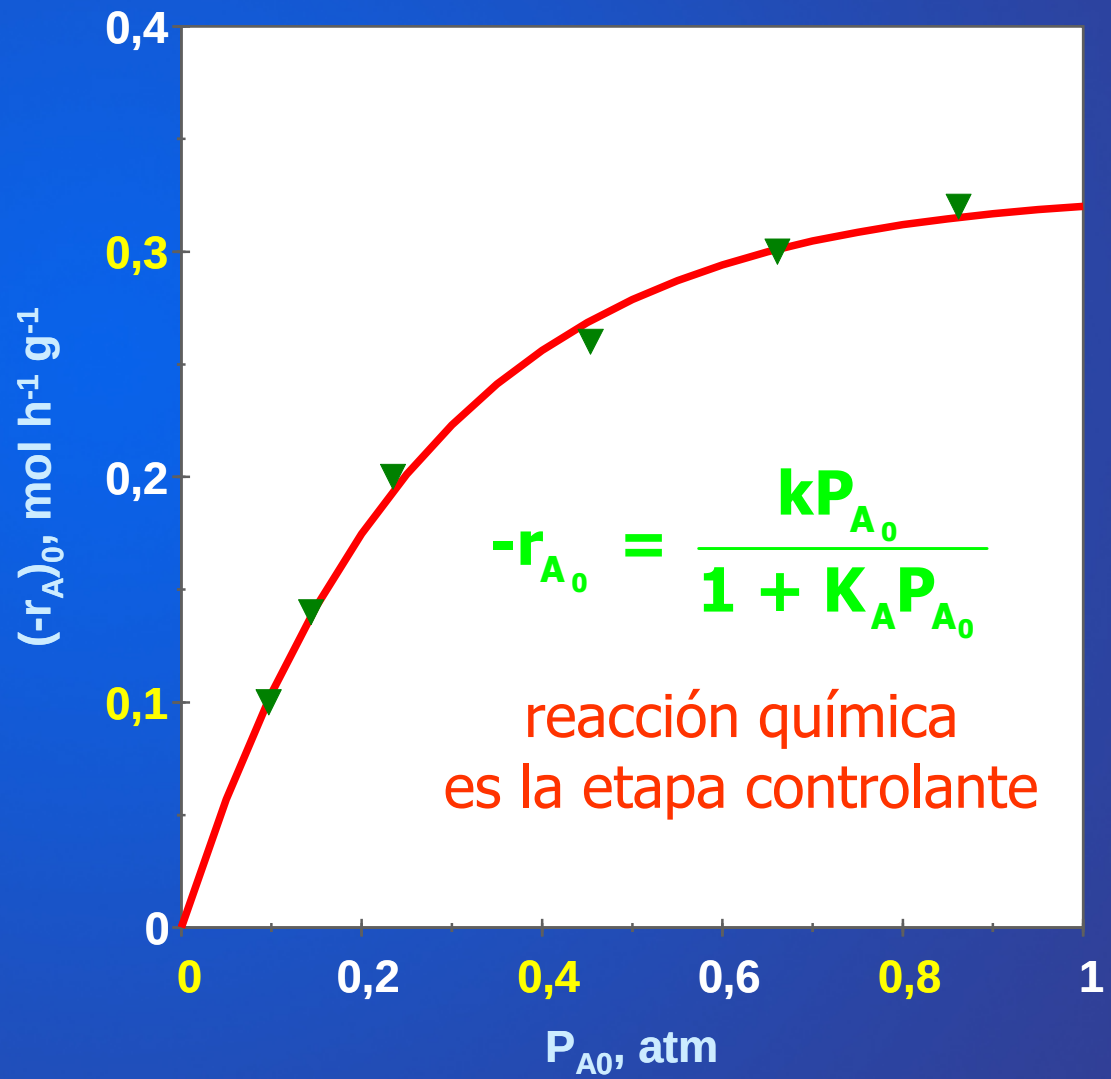
OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS EN ECUACIONES CINÉTICAS MECANÍSTICAS

EL MÉTODO DE LAS VELOCIDADES INICIALES

EJEMPLO (III)

Se observa que la representación de los datos de $(-r_A)_0$ vs P_{A0} no se ajusta a una línea que pasa por el origen (que correspondería al control de la etapa de adsorción de A) ni tampoco a una recta paralela al eje X (que correspondería al control de la etapa de desorción de R)



OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS EN ECUACIONES CINÉTICAS MECANÍSTICAS

EL MÉTODO DE LAS VELOCIDADES INICIALES

EJEMPLO (III)

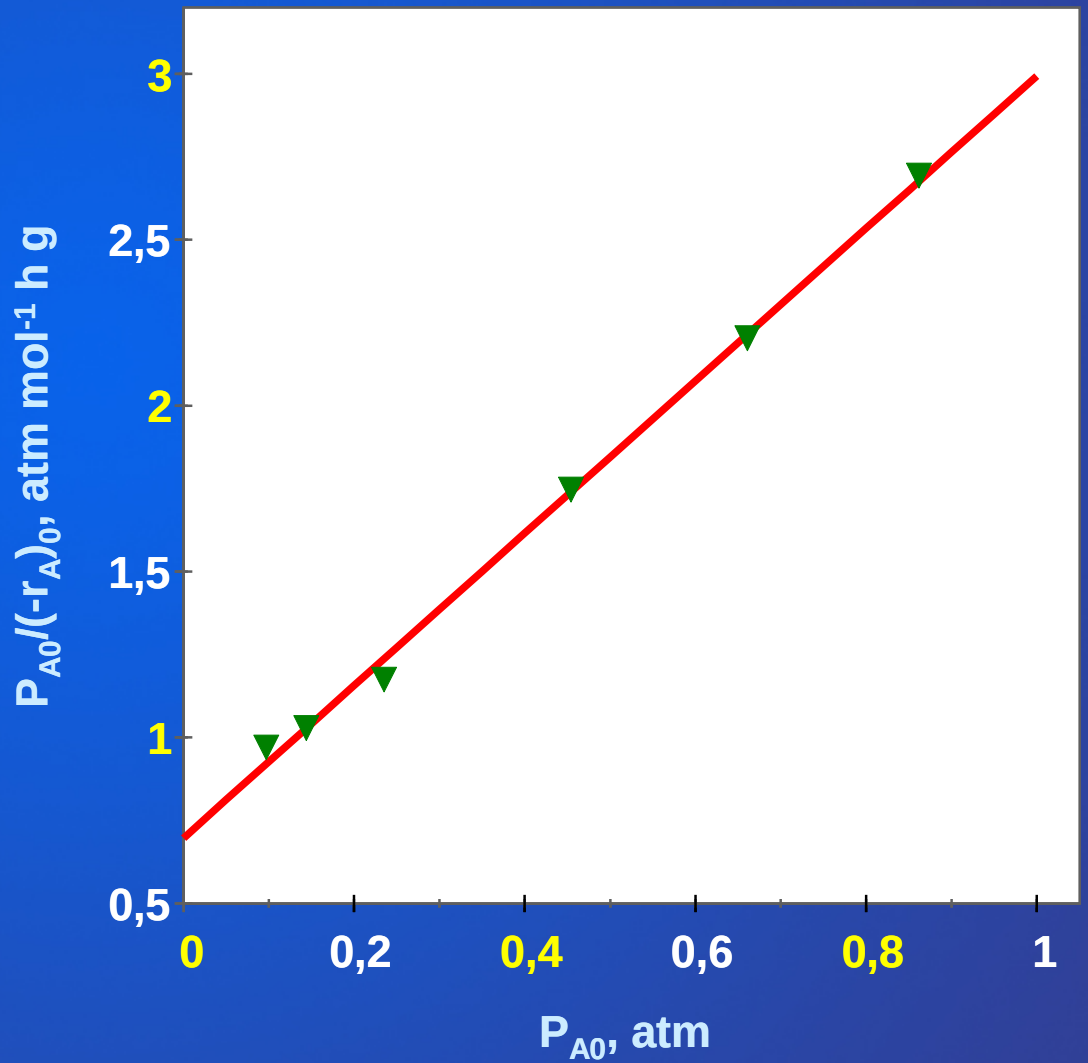
SOLUCIÓN

$k = 1{,}43$ mol A g^{-1} h^{-1} atm^{-1}

$K_A = 3{,}29$ atm^{-1}

Con la aplicación del método de las velocidades iniciales, se ha deducido que la ecuación cinética de la reacción global corresponde a la ecuación cinética con control de la etapa de reacción química. Además se han determinado los valores de k y K_A. Sin embargo, sería necesario recurrir a métodos de análisis de datos cinéticos complementarios para determinar el valor de K_R.

Nótese que el valor de la constante de equilibrio K se puede determinar mediante cálculos termodinámicos de forma independiente.

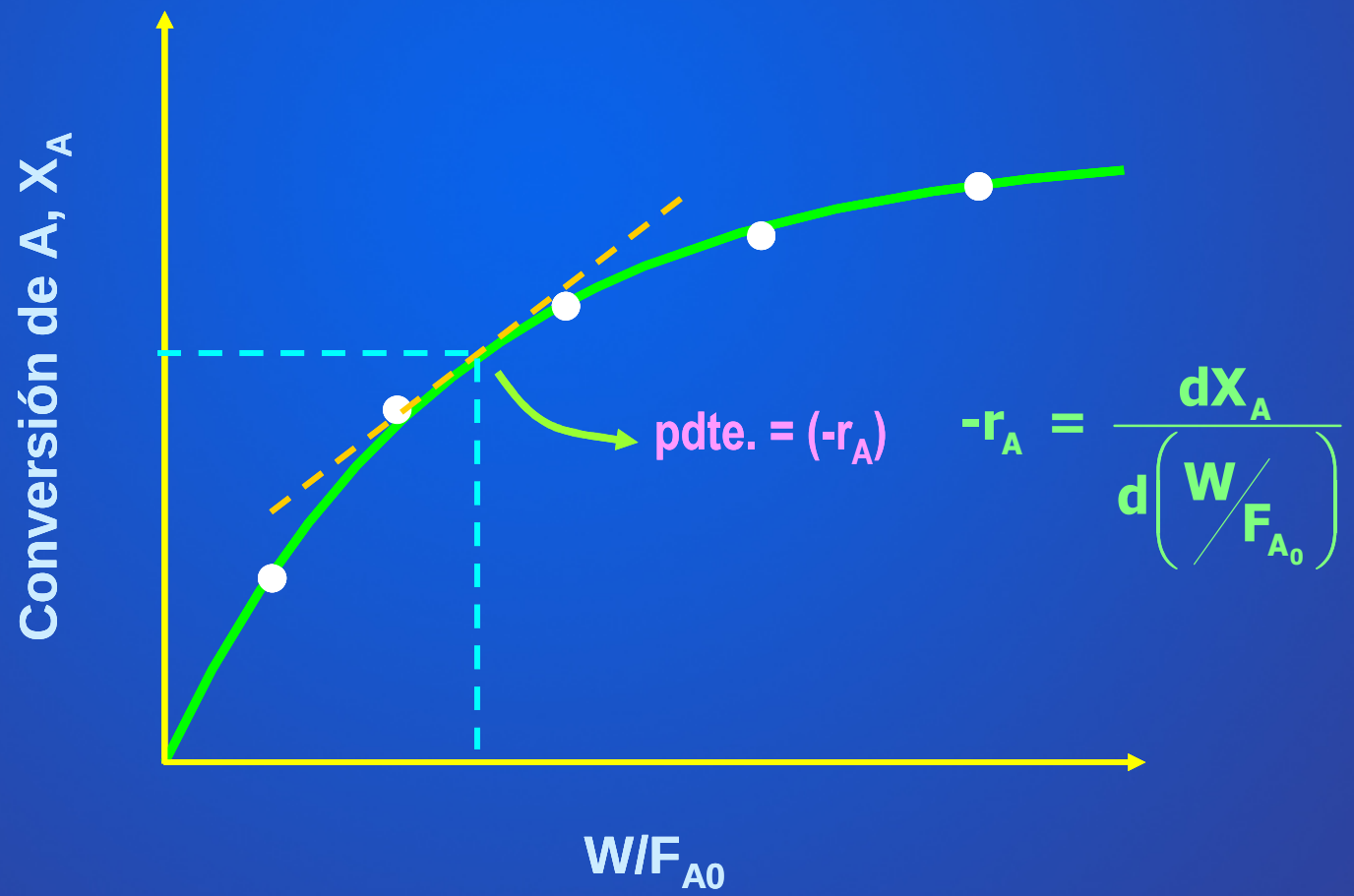


OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS EN ECUACIONES CINÉTICAS MECANÍSTICAS

MÉTODO DIFERENCIAL DE ANÁLISIS DE DATOS OBTENIDOS EN REACTOR INTEGRAL

Consiste en ajustar, mediante técnicas de regresión numérica, los datos experimentales de velocidad de reacción (obtenidos a partir de las curvas X_A vs W/F_{A0}) a la ecuación cinética (linealizada o no linealizada)



OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS EN ECUACIONES CINÉTICAS MECANÍSTICAS

MÉTODO DIFERENCIAL DE ANÁLISIS DE DATOS OBTENIDOS EN REACTOR INTEGRAL

EJEMPLO (IV)

Determinar la ecuación cinética mecanística de la deshidrogenación de alcohol bencílico a benzaldehído sobre un catalizador de cobre

Datos: datos de conversión a diferentes W/F_{A0} en reactor integral (270 ºC)

Tras la aplicación del método de las velocidades iniciales, se ha deducido que la etapa controlante es la reacción química y se ha determinado el valor de la constante cinética de la ecuación cinética mecanística

Control de la reacción química

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

$k = 1{,}43 \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ atm}^{-1}$

OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS EN ECUACIONES CINÉTICAS MECANÍSTICAS

MÉTODO DIFERENCIAL DE ANÁLISIS DE DATOS OBTENIDOS EN REACTOR INTEGRAL

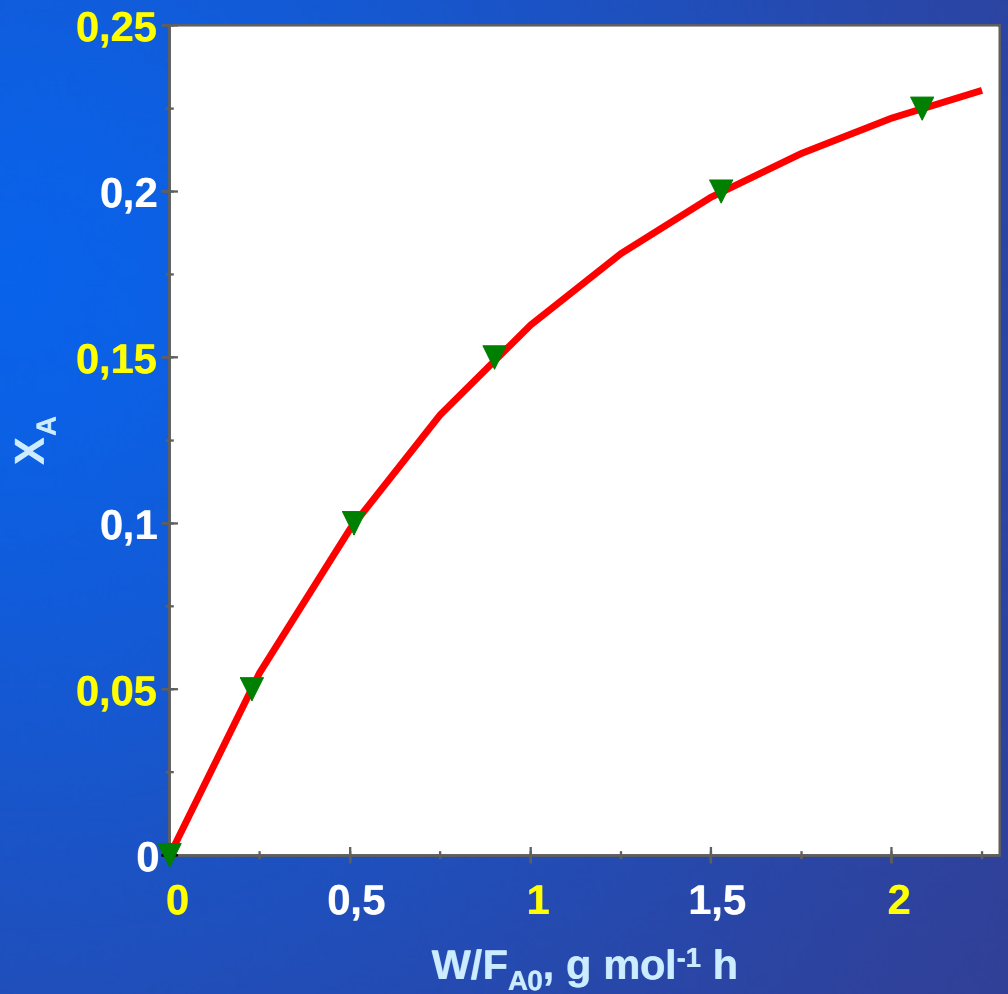
EJEMPLO (IV)

P_T = 1 atm (A puro)

$P_{R_0} = P_{S_0}$ = 0 atm

ε_A = 1 (sin inertes)

W/F_{A0}, g h mol^{-1}	X_A
0,228	0,050
0,511	0,100
0,900	0,150
1,528	0,200
2,085	0,225



OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS EN ECUACIONES CINÉTICAS MECANÍSTICAS

MÉTODO DIFERENCIAL DE ANÁLISIS DE DATOS OBTENIDOS EN REACTOR INTEGRAL

EJEMPLO (IV)

W/F_{A0}, g h mol^{-1}	X_A	$(-r_A)$, mol h^{-1} atm^{-1} g^{-1}	P_A, atm	P_R, atm
0,228	0,050	0,182	0,905	0,048
0,511	0,100	0,147	0,818	0,091
0,900	0,150	0,116	0,739	0,130
1,528	0,200	0,085	0,667	0,167
2,085	0,225	0,075	0,633	0,184

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

$$P_R = P_S = \frac{(1 - P_A)}{2}$$

$$P_A = P_{A_0}\frac{(1 - X_A)}{(1 + X_A)}$$

OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS EN ECUACIONES CINÉTICAS MECANÍSTICAS

MÉTODO DIFERENCIAL DE ANÁLISIS DE DATOS OBTENIDOS EN REACTOR INTEGRAL

EJEMPLO (IV)

$$\frac{P_A - P_R^2/K}{-r_A} = \frac{1}{k} + \frac{K_A}{k}P_A + \frac{K_R}{k}P_R$$

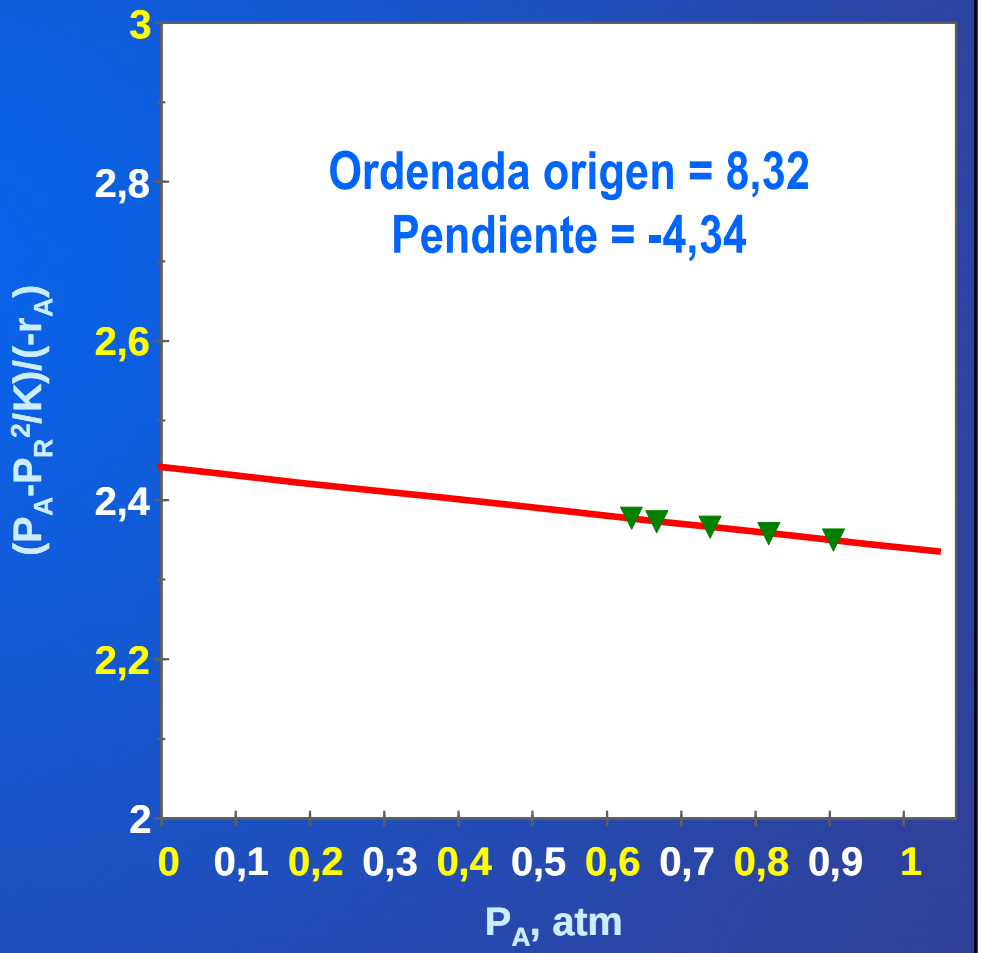
$$\frac{P_A - P_R^2/K}{-r_A} = \left(\frac{1}{k} + \frac{K_R}{2k}\right) + \left(\frac{K_A}{k} - \frac{K_R}{2k}\right)P_A$$

SOLUCIÓN

$k = 1{,}43$ mol A g^{-1} h^{-1} atm^{-1}

$K_A = 3{,}29$ atm^{-1}

$K_R = 4{,}98$ atm^{-1}



OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS EN ECUACIONES CINÉTICAS MECANÍSTICAS

MÉTODO INTEGRAL DE ANÁLISIS DE DATOS OBTENIDOS EN REACTOR INTEGRAL

Consiste en la integración analítica de la ecuación de diseño del reactor de flujo pistón tras la sustitución de la velocidad de reacción por su correspondiente expresión en función de la conversión

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \int_0^{X_{A_s}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

$$-r_A = \frac{D + EX_A + FX_A^2}{A + BX_A + CX_A^2}$$

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \int_0^{X_{A_s}} \frac{dX_A}{\frac{D + EX_A + FX_A^2}{A + BX_A + CX_A^2}}$$

OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU

TEMA 8.
MÉTODOS CINÉTICOS EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA

OCW © Rubén López Fonseca – Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU