

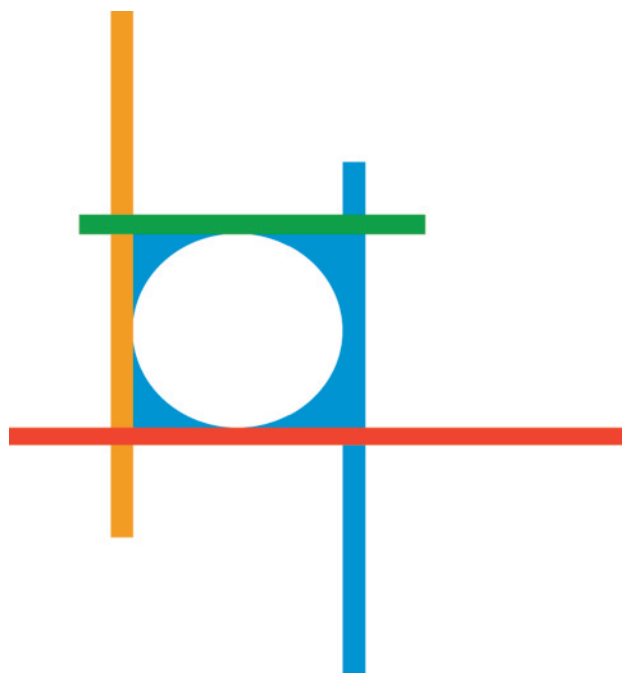


**CONCEPTOS BASICOS SOBRE LOS FENOMENOS
DE TRANSPORTE Y TRANSFORMACION
EN CATALISIS HETEROGENEA**

ELIO E. GONZO



UNSa
Editorial
Universidad Nacional de Salta



Conceptos Basicos sobre los Fenomenos de Transporte y Transformación en Catálisis Heterogénea.

Prof. Ing. Elio E.GONZO (MSc)

**Instituto de Investigaciones para la Industria Química
(INIQUI) - CONICET
Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional de Salta (UNSa)**

Avda. Bolivia 5150 - 4400
SALTA - ARGENTINA

Gonzo, Elio E.
Conceptos básicos sobre los fenómenos de transporte y transformación en catálisis heterogénea. - 1a ed. - Salta : Universidad Nacional de Salta, 2010.
Internet.

ISBN 978-987-633-074-9

1. Química. 2. Catálisis Heterogénea. I. Título
CDD 540

Fecha de catalogación: 12/07/2011

Elio. E. Gonzo, INIQUI (Instituto de Investigaciones para la Industria Química) – CONICET –
Universidad Nacional de Salta – Facultad de Ingeniería

© 2011 by Universidad Nacional de Salta
Buenos Aires 177 – Salta Capital – CP 4400 – Arg.
Tel.: 0387-4325745/744 – Fax: 0387-4325745
E-mail: seu@unsa.edu.ar
Web: www.seu.unsa.edu.ar

Edición: 1ra. Edición.

I.S.B.N. Nº: 978-987-633-074-9

Soporte: Internet

EUNSA – Editorial de la Universidad Nacional de Salta
Dirección: Lic. Ruben Emilio Correa, Secretario de Extensión Universitaria / a cargo.
Registros: Juan Carlos Palavecino
Diseño: Luis Castro – ASTROMOL
Queda hecho el depósito que marca la ley 11.723
Impreso en Argentina – Printed in Argentina

Queda prohibida la reproducción total o parcial del texto de la presente obra en cualquiera de sus formas, electrónica o mecánica, sin el consentimiento previo y escrito del autor.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SALTA

RECTOR

C.P.N. Víctor Hugo Claros

VICE-RECTOR

Dr. Miguel Angel Boso

Secretario de Extensión Universitaria

Lic. Rubén Emilio Correa

FACULTAD DE INGENIERIA

DECANO

Ing. Jorge Felix Almazan

VICE-DECANO

Ing. Pedro José Romagnoli

Secretario Académico

Dra. Mónica L. Parentis

INIQUI – DIRECTOR

M.Sc. Ing. Elio Emilio Gonzo



PRIMERA PARTE

CONCEPTOS BASICOS SOBRE CINETICA DE REACCIONES CATALITICAS HETEROGENEAS

9	1. Introducción.
9	1.1 La Velocidad de la Reacción Química.
10	1.2 Catálisis Heterogénea.
11	1.3 Obtención de la Expresión Cinética.
11	1.3.1 Hipótesis del Estado Estacionario para los Intermediarios.
12	1.3.2 Reacción Global y Números Estequiométricos.
14	1.4 Cinética de la Reacción Catalítica.
14	1.4.1. La Ecuación de Temkin.
18	1.5 Método de Christiansen.
21	1.6 Aplicación de la teoría de los Grafos a Cinética Química.
21	1.6.1 Terminología.
22	1.6.2 Aplicación.
23	1.6.3 Derivación de la Expresión Cinética.
26	1.6.4 Mecanismos no lineales.
28	1.7 Hipótesis Simplificantes.
28	1.7.1. La Etapa Controlante.
29	1.7.2 El intermediario más abundante (ima).
31	1.7.3 Otras Hipótesis Simplificantes.
33	1.8 Expresión cinética cuando intervienen diferentes tipos de sitios activos.
35	1.9 Ambigüedad de las expresiones cinéticas obtenidas mediante Hipótesis Simplificantes.
37	1.9 Guías Generales (considerando $L \approx 10^{15} \text{ cm}^{-2}$).
37	1.10 Comentario sobre la aplicación de la Hipótesis de Estado Estacionario para los Intermediarios en Mecanismos no lineales.
39	1.11 Consistencia Termodinámica de las Expresiones Cinéticas.
42	1.12 Dependencia de la Cinética con la Concentración Total de Sitios Activos (L).
44	1.13 Expresión de la velocidad de reacción para superficies no uniformes.
46	1.13.1 Isoterma de Adsorción de Temkin.
47	1.13.2 Isoterma Freundlich.
49	1.14 Actividad y Selectividad.
50	1.14.1. Actividad. El Efecto de Compensación.
53	1.15 El calor de Adsorción y Actividad Catalítica.
53	1.15.1 El Principio de Sabatier.
56	1.16 Óxidos Catalíticos.
57	1.17 Selectividad.
58	1.17.1 Selectividad en un Sistema de Reacciones en Paralelo.
60	1.17.2 Selectividad en un Sistema de Reacciones en Serie.
60	1.18 Modificación de los Catalizadores.
60	1.18.1 Promotores y Venenos.
62	1.18.2 Desactivación de los Catalizadores.
64	1.18.3 Las especies desactivantes o tóxicas.
67	Bibliografía.



SEGUNDA PARTE

INFLUENCIA DE LAS ETAPAS DE TRANSPORTE EN LOS PROCESOS CATALITICOS HETEROGENEOS

71	2. Introducción.
72	2.1. Transporte de Materia entre el medio fluido y la pastilla catalítica. (Transferencia externa de materia).
73	2.2. Transporte de energía entre el fluido y la pastilla catalítica. (Transferencia Externa de Energía).
74	2.3. Difusión en Catalizadores Porosos.
74	2.3.1. Difusión Molecular. Coeficientes de Difusión Binaria para Sistemas Gaseosos.
76	2.3.2. Difusión Knudsen.
77	2.3.3. Coeficientes de Difusión en Líquidos.
78	2.3.4. Difusión Superficial.
79	2.3.5. Difusión Configuracional (Restringida, impedida, etc.).
79	2.3.6. Difusión en Zeolitas.
80	2.3.7. Difusión por Flujo Forzado.
81	2.4. Efecto del Transporte Intraparticular de Materia y Energía en la Pastilla Catalítica.
82	2.4.1 Distintos casos que puede presentarse para el cálculo del coeficiente de Difusión en la estimación de la difusividad efectiva.
85	2.4.2. Factor de Tortuosidad.
85	2.4.2.1. Métodos Experimentales.
85	2.4.2.2. Métodos Físicos Dinámicos.
87	2.4.2.3. Método Químico.
87	2.4.3. Modelos de Estructuras Porosas. Simulación y Predicción de Difusividades Efectivas.
89	2.4.4. Conductividad Térmica Efectiva.
91	2.5. Balance de Materia y Energía en la Pastilla Catalítica.
95	2.5.1. Casos Particulares.
99	2.5.2. Distribución no-uniforme de Actividad Catalítica en la Pastilla.
102	2.5.3. Solución General.
104	2.5.4. Adimensionalización de las Expresiones Cinéticas.
106	2.5.5. Perfiles de concentración y temperatura dentro de la pastilla catalítica.
108	2.6. Efecto de la Transferencia externa de Materia y Energía en la Interfase fluido - sólido catalítico.
109	2.6.1. Balances en la Superficie Externa de la Pastilla.
112	2.6.2. Módulo Experimental.
113	2.7. Aplicación al caso de reactores monolíticos.
116	2.7.1. Simulación del reactor monolítico.
117	2.7.2. Análisis de diferentes casos.
122	2.8. Guía básica para establecer cual de los Transportes es el más Limitante. (El externo, interfase fluido - sólido catalítico o en el interno en la pastilla).
125	2.8.1. Transporte de Interfase.
126	2.8.2. Transporte Intraparticular.
127	2.9. Conclusiones.
128	Bibliografía.



TERCERA PARTE

CRITERIOS TEORICOS Y EXPERIMENTALES PARA EL DIAGNOSTICO DE LIMITACIONES DE TRANSPORTE EN REACCIONES CATALITICAS HETEROGENEAS

134	3. Introducción.
134	3.1. Criterios Teóricos.
134	3.1.1. Criterio para establecer limitaciones Intraparticulares.
137	3.1.2. Criterio para establecer limitaciones en la interfase.
139	3.1.3. Comentarios sobre los Criterios Teóricos.
143	3.1.4 Criterios teóricos de limitaciones internas aplicables a Sistemas de Reacciones.
146	3.2. Criterios Experimentales.
146	3.2.1. Efecto del transporte interfacial.
146	3.2.2. Efecto del transporte intraparticular.
150	3.3. Análisis de las influencias de transporte en Sistema Multifases (más de dos fases).
154	3.4. Discusión sobre la Aplicación de los Criterios Teóricos y Experimentales.
154	3.4.1. Transporte dentro de la partícula catalítica (intraparticular).
158	3.4.2. Transporte de interfase.
160	3.5. Influencia de las limitaciones Difusionales sobre los Parámetros Cinéticos de la Velocidad intrínseca de reacción.
165	Bibliografía.



*A mi esposa Gladys y a mis
hijos Luis, Andrés, Áneli e Iván.*



Prólogo

En los procesos catalíticos heterogéneos se conjugan una serie de fenómenos de transporte y transferencia de calor y materia junto con las transformaciones químicas, que involucran muchos de los conceptos y fundamentos básicos de la termodinámica y de la ingeniería química. En este libro se plantean la mayoría de estos conceptos y los últimos avances registrados plasmados a través de las publicaciones que realicé durante mi vida como Profesor Universitario (Universidad Nacional de Salta) y como Investigador Científico (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas).

La finalidad de este texto es proporcionar un tratamiento básico y fundamental de los procesos catalíticos heterogéneos desde el punto de vista del ingeniero químico.

El estudio de la interacción de los fenómenos de transferencia con los de transformación como el modelado de los sistemas de difusión y reacción en sólidos porosos y la predicción (simulación) de la performance de los reactores donde se llevan a cabo reacciones catalíticas heterogéneas; son desarrollados teniendo en cuenta los modelos y procedimientos más modernos que se utilizan en nuestros días. Particularmente, se analiza en profundidad el estudio del comportamiento de los reactores monolíticos, donde se consideran el efecto de distintas geometrías de los canales, distribución no uniforme tanto del espesor del revestimiento alrededor del canal como de la actividad catalítica en el mismo.

En la primera parte del libro se plantea el estudio de la cinética de las reacciones complejas que caracterizan a las catalíticas heterogéneas. Sobre la base de la hipótesis de estado estacionario para los intermediarios, se presentan diferentes métodos para obtener la expresión de la velocidad de reacción, lo mismo que una serie de hipótesis que contemplan situaciones especiales resultado de comparaciones entre las velocidades de las distintas etapas del mecanismo, o entre concentraciones de intermediarios. Se hace especial hincapié en indicar criterios que posibilitan establecer la consistencia termodinámica de las expresiones cinéticas obtenidas.

En la segunda parte del libro se presenta el método aproximado de resolución de las ecuaciones de cambio de sistemas de flujo con reacción química denominado “Técnica de perturbación y ensamble” (Perturbation and Matching technique) con el cual es posible el estudio de cualquier tipo de reactores catalíticos a través del cálculo del factor de efectividad considerando todos los fenómenos de transporte que afectan a la reacción química que se lleva a cabo en el mismo.

En la última parte de este libro se plantean los criterios teóricos y experimentales que pueden aplicarse a los datos cinéticos para determinar el grado de interacción e influencia de los fenómenos de transporte en los mismos. Consecuentemente, poder discernir entre datos experimentales libres de toda influencia de transporte y los datos falsificados por estos fenómenos.

La terminología utilizada en este libro sigue los lineamientos del “Glossary of Terminology Used in Catalysis” de J.L. Falconer (en “Catalysis, Science and Technology”, Anderson J. y Boudart, M. Editores, volumen 10, capítulo 2, 117 – 216, 1996).

Muchos de los conceptos presentados están discutidos en los libros y trabajos a los que se hace referencia al final de cada una de las partes de este libro y que el autor recomienda su lectura.

Mi eterna gratitud a mis mentores, Ing. Emilio Vergara, Ing. Rolando Poppi y especialmente al Dr. Juan C. Gottifredi con quien desarrollé más del 60% de mis publicaciones científicas. Una mención especial al Profesor Michel Boudart (Universidad de Stanford, California, U.S.A.) quien durante mis estudios de postgrado me introdujo en el fascinante mundo de la catálisis heterogénea. También agradezco a mis colegas y discípulos (becarios, doctorandos, auxiliares docentes) que contribuyeron a que los esfuerzos realizados en los proyectos de investigación, fructificaran en interesantes aportes a la comunidad científica.



PRIMERA PARTE

CONCEPTOS BASICOS SOBRE CINÉTICA DE REACCIONES CATALITICAS HETEROGENEAS



1. Introducción

La primera y una de las más importantes etapas en la ingeniería de las reacciones químicas que nos permite el diseño y operación de los reactores químicos, es contar con la capacidad de describir cuantitativamente la velocidad y el comportamiento de una reacción química.

A todo sistema cualquiera sea su característica puede estudiárselo según dos estados fundamentales en que pueden encontrarse, que generan sendas disciplinas: la estática y la dinámica.

Dentro de esta última se encuentra inserta la Dinámica de los Procesos Químicos que estudia la velocidad de modificación de la composición de un sistema debido a los fenómenos de transporte y a los de transformación química (reacción) que se llevan a cabo en él.

A la Dinámica de las Transformaciones Químicas se las denomina específicamente "Cinética Química" que no es otra cosa que la determinación de la velocidad a la cual se llevan a cabo las reacciones químicas.

1.1 La Velocidad de la Reacción Química

Consideremos la reacción que se lleva a cabo en un **sistema cerrado**:

$$\sum_i \alpha_i S_i = 0 \quad (1.1)$$

Donde α_i son los coeficientes estequiométricos, y S_i las sustancias intervinientes.

Se define como velocidad de producción de la sustancia i , (R'_i), a:

$$R'_i = \frac{dn_i}{dt} \quad (1.2)$$

Siendo n_i el número de moles de la especie i .

Dado que:

$$n_i = n_i^0 + \alpha_i X \quad (1.3)$$

Siendo n_i^0 , el número de moles iniciales de la especie i , y X el avance de la reacción.

La velocidad de reacción queda definida como:

$$r' = \frac{dX}{dt} \quad (1.4)$$

de donde:

$$R'_i = \alpha_i r' \quad (1.5)$$

La velocidad de reacción r' es una magnitud extensiva, con el fin de intensivarla se suele utilizar distintas magnitudes extensivas que preferiblemente permanezcan constantes durante el **proceso** como ser:

a) En un sistema líquido, el volumen de líquido V (siempre que la temperatura no varíe en forma apreciable).



Así:

$$R_i = \frac{R'_i}{V} = \frac{dC_i}{dt} \quad r = \frac{r'}{V} = \frac{dX}{V \cdot dt} \quad (1.6)$$

b) En un sistema catalítico heterogéneo: la masa del catalizador W , la superficie específica S_g , la superficie activa S o el número de sitios activos del catalizador L .

Así:

$$R_i = \left(\frac{1}{W}\right) \frac{dn_i}{dt} \quad R_i = \left(\frac{1}{S}\right) \frac{dn_i}{dt} \quad R_i = \left(\frac{1}{L}\right) \frac{dn_i}{dt} \quad (1.7)$$

$$r = \left(\frac{1}{W}\right) \frac{dX}{dt} \quad r = \left(\frac{1}{S}\right) \frac{dX}{dt} \quad r = \left(\frac{1}{L}\right) \frac{dX}{dt} \quad (1.8)$$

En el caso que se utilice el número de sitios activos, las velocidades de producción como la de reacción tienen unidades de (tiempo^{-1}) o sea de frecuencia. A la velocidad expresada de esta manera se conoce como frecuencia de recambio o número de recambio (turnover frequency TOF o turnover number TON).

Tal como en el caso del estudio del equilibrio químico, en cinética son dos las cuestiones a dilucidar:

La determinación de la velocidad de la reacción química (el valor numérico).

La obtención de la expresión cinética, ecuación que liga la velocidad de reacción con las variables de estado del sistema (temperatura, presión, composición).

1.2 Catálisis Heterogénea

Se denomina catálisis al fenómeno que transcurre cuando en la composición del complejo activado de alguna de las etapas en que se lleva a cabo la reacción participa una sustancia que no toma parte estequiométrica del proceso total, pero que cambia las propiedades cinéticas del sistema reaccionante. Este compuesto se denomina catalizador.

En catálisis heterogénea, el catalizador tiene un estado de agregación diferente a la de los reactivos y productos. Generalmente, el catalizador es sólido, los reactivos y productos están en una o más fases fluidas (gas o líquida) y la reacción catalítica se lleva a cabo sobre la superficie del sólido. O sea, el catalizador provee un camino alternativo para la reacción, no presente en su ausencia.

Un mecanismo catalítico es una secuencia de etapas elementales cerrada. La primera etapa convierte un sitio activo en un intermediario superficial, mientras que en la última etapa son regenerados los sitios activos (conservación del catalizador). El ciclo se repite constantemente y por lo tanto un gran número de moléculas de producto se generan en un solo centro activo.

El catalizador puede ser una enzima inmovilizada, un grupo de átomos o moléculas sobre la superficie de un sólido (centros o sitios activos). Su caracterización y cuantificación se realizan utilizando técnicas especiales, como la espectroscopia infrarroja, quimisorción selectiva, etc. (Chavez Diaz *et al.*, 1992; Bonini *et al.*, 1994; Parentis *et al.*, 1996; Parentis *et al.*, 2000; Davies *et al.*, 2005).



Los intermediarios en catálisis heterogénea son compuestos superficiales de corta vida y que no pueden ser cuantificados mediante métodos de análisis estándares, pero sí identificados a través de técnicas como ser la espectroscopia infrarroja (IR), LEED difracción de electrones de baja energía o XPS espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, etc. La evidencia de la existencia de tales intermediarios es siempre indirecta, muy similar a los intermediarios no aislables en reacciones orgánicas, como los radicales libres, por ejemplo.

Un postulado general en catálisis heterogénea es que por lo menos uno de los reactivos debe ser adsorbido por el catalizador. Por lo tanto toda reacción catalítica heterogénea debe producirse a través de mecanismos con por lo menos dos etapas, lo que nos permite concluir que ninguna reacción catalítica puede ser elemental.

Una reacción elemental es aquella que se lleva a cabo en un único e irreducible acto a escala molecular, tal como está escrita en la ecuación estequiométrica de la misma. Una reacción es irreducible cuando no existen intermediarios entre reactivos y productos de la reacción.

Para una reacción **elemental** del tipo:



La teoría del Estado Transiente o del Complejo Activado establece que la expresión de la velocidad de reacción directa e inversa vendrá dada por el producto de una constante por la productoria de las actividades de las sustancias elevada a sus respectivos coeficientes estequiométricos. Así:

$$r_d = k_d a_A^{\alpha_A} a_B^{\alpha_B} \quad r_{inv} = a_C^{\alpha_C} \quad (1.10)$$

$$r = r_d - r_{inv} \quad (1.11)$$

Siendo:

r_d : reacción directa y r_{inv} : reacción inversa

La constante cinética, k_d o k_i , dependen de la temperatura de acuerdo a la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{R.T}\right) \quad (1.12)$$

En la ecuación (1.12), “A” es el factor pre-exponencial y “E”, la energía de activación.

1.3 Obtención de la Expresión Cinética

1.3.1 Hipótesis del Estado Estacionario para los Intermediarios

Teniendo en cuenta las características de los intermediarios, es decir que son sustancias muy reactivas, de corta vida y no cuantificables; su concentración debe ser muy baja, prácticamente nula. Requisito indispensable para que no intervenga en la estequiometría de la reacción global (balance de materia), donde solo se encuentran las especies estables o sustancias primarias.

Además, para que esto se cumpla, la velocidad de producción de tales intermediarios debe ser nula; es decir, la velocidad con que son generados debe ser igual a la velocidad con que son consumidos, puesto que de no ser así, desaparecerían o por el contrario su concentración iría constantemente en aumento.



La expresión analítica de la hipótesis de estado estacionario establece que:

$$R_i = 0 \quad (1.13) \quad \text{y} \quad C_i \approx 0 \quad (1.14)$$

Claro está que la hipótesis se aplicará luego de un cierto tiempo, tiempo t_r , llamado tiempo de relajación, necesario para que la concentración del intermediario alcance la del estado estacionario. En general este tiempo es muy pequeño comparado con el tiempo total de reacción. Por otra parte, si inicialmente no hay productos en el sistema, estos cumplirían con esta hipótesis durante el tiempo de relajación.

1.3.2 Reacción Global y Números Estequiométricos

Dada una secuencia cerrada de etapas elementales (mecanismo catalítico), a través de la cual se lleva a cabo la reacción química; la suma de todas las etapas, cada una multiplicada por un apropiado número estequiométrico σ (combinación lineal de las etapas del mecanismo), debe generar la reacción global o ecuación estequiométrica.

Si la reacción global es:

$$\alpha S = 0 \quad (1.15)$$

Donde α es la raya de coeficientes estequiométricos y S el vector de sustancias primarias, y:

$$\alpha' S' = 0 \quad (1.16)$$

nos representa las distintas etapas del mecanismo, donde α' es la matriz de los coeficientes estequiométricos del mecanismo y S' el vector de sustancias primarias más los intermediarios (I):

$$S^T = |S, I| \quad (1.17)$$

Por lo anteriormente expuesto debe cumplirse que:

$$\sigma^T \alpha' = \left| \alpha, 0 \right| \quad \begin{matrix} S' \\ m \\ 1 \end{matrix} \left| \begin{matrix} \sigma^T \\ m \\ \alpha' \end{matrix} \right| = \begin{matrix} S' \\ S \\ I \\ 1 \end{matrix} \left| \begin{matrix} \alpha \\ 0 \end{matrix} \right| \quad (1.18)$$

Siendo σ el vector de números estequiométricos y m el número de etapas del mecanismo. (En cursiva los ordenes de las matrices).

Por lo tanto:

$$\sigma^T \alpha'_P = 1 \left| \begin{matrix} S \\ \alpha \end{matrix} \right| \quad (1.19) \quad \text{y} \quad \sigma^T \alpha'_I = 1 \left| \begin{matrix} I \\ 0 \end{matrix} \right| \quad (1.20)$$

α'_P es la porción de matriz α' que corresponde a las sustancias primarias, de dimensión $(m \times S)$, y α'_I es la que corresponde a los intermediarios (de $m \times I$). A partir de estas ecuaciones es posible determinar los números estequiométricos que ligam al mecanismo con la reacción global.

Claro que la matriz α' , de coeficientes estequiométricos de las etapas del mecanismo, no puede ser



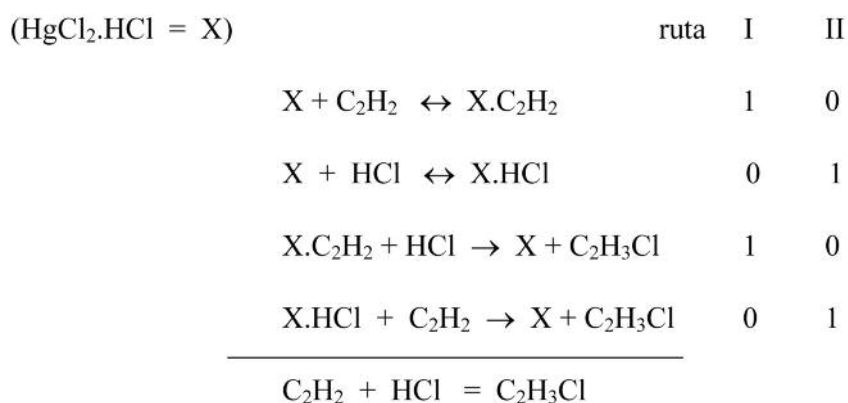
arbitraria, ya que representa a escala molecular el evento químico de la reacción. Además, teniendo en cuenta lo anterior estos coeficientes estequiométricos deben ser números enteros (números naturales), ya que no puede concebirse media o un cuarto de molécula participando de una reacción, pues ya no serían las moléculas originales.

El número estequiométrico σ de una reacción elemental representa el número de veces que debe ocurrir esa etapa, para que se lleve a cabo una vez la reacción global. También puede definírsele como el número de veces que debe llevarse a cabo la reacción elemental tal que sumada con las otras etapas del mecanismo multiplicadas por su correspondiente número estequiométrico genere la ecuación estequiométrica de la reacción global, tal como está escrita.

Como vimos, las cinéticas de las reacciones catalíticas son siempre complejas, dado que no pueden ser elementales por la participación del catalizador, que es una magnitud conservada.

Sin embargo podemos reconocer mecanismos simples y complejos en un sistema catalítico. Los **mecanismos simples** son aquellos que tienen una sola ruta independiente de reacción para la reacción global; mientras que los **mecanismos complejos** tienen más de una ruta independiente de reacción.

Así la reacción de obtención del cloruro de vinilo a partir de etileno y ácido clorhídrico utilizando como catalizador $\text{Cl}_2\text{Hg.HCl}$ soportado sobre carbón; se lleva a cabo según el siguiente mecanismo:



Esta reacción tiene dos caminos independientes de reacción y por lo tanto constituye un mecanismo complejo.

Si p es el número de rutas linealmente independientes del mecanismo de reacción, siendo m el número de etapas del mecanismo e I el número total de intermediarios; y sabiendo que:

$$\sigma^T \cdot \alpha'_I = 0 \quad (1.21)$$

En este caso σ^T es la matriz de números estequiométricos (o números de Horiuti) de $(p \times m)$ y α'_I la matriz de coeficientes estequiométricos de los intermediarios en el mecanismo de $(m \times I)$. El producto de ambas tendrá una dimensión de $(p \times I)$ (extensión de la ecuación 1.21).

El rango de α'_I no puede ser mayor a $(m - p)$ y considerando la ley de conservación del catalizador, $I_i = I - 1$ (el número total de intermediarios menos uno, que son los linealmente independientes), debe cumplirse que:

$$p = m - I + 1 \quad (1.22)$$



La ecuación (1.22) es la llamada ley estequiométrica de Horiuti y define el número de rutas linealmente independientes de un mecanismo; sea este lineal o no lineal en los intermediarios.

Así, para el ejemplo anterior: $m = 4$; $I = 3$, por lo que $p = 2$, o sea el mecanismo tiene dos caminos independientes de reacción (dos reacciones globales independientes).

Además, mediante la ecuación de Horiuti - Temkin (Temkin, 1979), que establece que:

$$m \left| \sigma \right| \cdot p \left| r \right| = m \left| \rho \right| \quad (1.23)$$

se obtienen las expresiones de las p reacciones globales independientes (r) del sistema (ver ecuación (1.26)). Aquí, ρ es el vector de las velocidades elementales de las etapas del mecanismo.

1.4 Cinética de la Reacción Catalítica

1.4.1. La Ecuación de Temkin

Consideremos un mecanismo cerrado que consiste de m etapas elementales, cuyas velocidades netas son $(\rho_j^+ - \rho_j^-)$ ($j = 1, 2, 3, \dots, m$); que describe una reacción global.

Cada una de las etapas tiene número estequiométrico σ_j . Cuando se alcanza el estado estacionario para los intermediarios, mediante la obtención de la velocidad de producción de las sustancias primarias R_i , podemos relacionar la velocidad global con la velocidad neta de cada una de las etapas del mecanismo ya que:

$$R_i = \alpha_i r = \alpha'_i \rho_j = \sum_j \alpha'_{ij} \rho_j \quad \text{donde} \quad \rho_j = \rho_j^+ - \rho_j^- \quad (1.24)$$

pero de acuerdo a ecuaciones (1.18) y (1.19):

$$\sigma_j \alpha'_i = \alpha_i \quad \text{de donde} \quad \sigma_j = \frac{\alpha_i}{\alpha'_i} \quad (1.25)$$

por lo tanto

$$\sigma_i r = \rho_j \quad (1.26)$$

Para un mecanismo complejo con p reacciones globales independientes y m etapas, la matriz σ es de $(m \times p)$, mientras que r es de $(p \times 1)$, resultando ρ de $(m \times 1)$.

Con las m ecuaciones (1.26) no es posible eliminar las $(m+1)$ concentraciones de intermediarios superficiales que tenemos. Pero dado que la concentración total de catalizador en el sistema (L) es constante (número de sitios activos que tenemos sobre la superficie del sólido o grupos enzimáticos activos por unidad de volumen), nos permite contar con una relación adicional:

$$\sum_k C_{I_k} = (L) \quad \text{para} \quad k = 1 \quad \text{hasta} \quad (m + 1) \quad (1.27)$$

donde C_{I_k} es la concentración del intermediario k .

Mediante las ecuaciones (1.26) y la (1.27) podemos obtener la relación entre la concentración de los intermediarios y la de las sustancias primarias, que es el problema básico de las cinéticas catalíticas.



Se puede encarar este problema desde dos puntos de vista según que en los mecanismos cinéticos los intermediarios participen con coeficientes estequiométricos unitarios ($\alpha'_I = I$) y solo uno por reacción directa o inversa; lo que nos generará un sistema lineal de ecuaciones en la concentración de los intermediarios. O bien para un caso general, cualquiera sean los coeficientes de los intermediarios. En ambos casos, el problema es encontrar la relación entre la velocidad de reacción global (r) y todas y cada una de las velocidades de las distintas etapas del mecanismo en función de la concentración de las sustancias primarias (reactivos y productos).

El primer caso es soluble mediante el método de Christiansen (1953) o con la teoría de los grafos y el segundo según la ecuación de Temkin (1979).

En el último caso, con las ecuaciones (1.26) y la ecuación de Temkin que expresa que siempre es posible escribir la identidad:

$$\begin{aligned}
 & (\rho_1^+ - \rho_1^-) \rho_2^+ \rho_3^+ \dots \rho_m^+ + \rho_1^- (\rho_2^+ - \rho_2^-) \rho_3^+ \rho_4^+ \dots \rho_m^+ + \rho_1^- \rho_2^- (\rho_3^+ - \rho_3^-) \rho_4^+ \dots \rho_m^+ + \\
 & + \rho_1^- \rho_2^- \rho_3^- (\rho_4^+ - \rho_4^-) \rho_5^+ \rho_6^+ \dots \rho_m^+ + \dots + \rho_1^- \rho_2^- \rho_3^- \dots \rho_{m-1}^- (\rho_m^+ - \rho_m^-) = \quad (1.28) \\
 & = \rho_1^+ \rho_2^+ \rho_3^+ \dots \rho_m^+ - \rho_1^- \rho_2^- \rho_3^- \dots \rho_m^-
 \end{aligned}$$

Para mecanismos con cualquier número de etapas m , obtenemos, teniendo en cuenta la ecuación (1.26):

$$r = \frac{[\rho_1^+ \rho_2^+ \rho_3^+ \dots \rho_m^+ - \rho_1^- \rho_2^- \rho_3^- \dots \rho_m^-]}{\sigma_1 \cdot \rho_2^+ \cdot \rho_3^+ \dots \rho_m^+ + \rho_1^- \cdot \sigma_2 \cdot \rho_3^+ \cdot \rho_4^+ \dots \rho_m^+ + \rho_1^- \cdot \rho_2^- \cdot \sigma_3 \cdot \rho_4^+ \cdot \rho_5^+ \dots \rho_m^+ + \rho_1^- \cdot \rho_2^- \dots \rho_{m-1}^- \cdot \sigma_m} \quad (1.29)$$

A través de la (1.29) encontramos la relación entre la velocidad global y la de cada una de las etapas, donde observamos que los números estequiométricos juegan un papel importante. Claro está que no hemos resuelto el problema ni mucho menos pues los ρ_i (expresión de la velocidad elemental de la etapa i), son función de la concentración de los intermediarios, valores desconocidos.

Si designamos con D al denominador de la (1.29) vemos que:

$$r^+ = \frac{\rho_1^+ \cdot \rho_2^+ \dots \rho_m^+}{D} \quad \text{y} \quad r^- = \frac{\rho_1^- \cdot \rho_2^- \dots \rho_m^-}{D} \quad (1.30)$$

de manera que:

$$\frac{r^+}{r^-} = \frac{\rho_1^+ \cdot \rho_2^+ \dots \rho_m^+}{\rho_1^- \cdot \rho_2^- \dots \rho_m^-} \quad (1.31)$$

Como

$$r = r^+ - r^- = r^+ \left[1 - \left(\frac{r^-}{r^+} \right) \right] \quad (1.32)$$

Por consistencia termodinámica (ver punto 1.11.)

$$\left(\frac{r^-}{r^+} \right) = \left[\frac{J}{K} \right]^q \quad (1.33)$$

Donde K es la constante de equilibrio de la reacción global, J una relación similar a la constante de equilibrio



pero en función de las concentraciones (actividades) actuales y q es la arbitrariedad estequiométrica.

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad \text{y} \quad J = \exp\left[\frac{(-\Delta G^\circ + \Delta G_T)}{RT}\right] \quad (1.34)$$

ya que

$$J = \pi_i a_i^{\alpha_i} = \exp\left[\frac{(-\Delta G^\circ + \Delta G_T)}{RT}\right] \quad (1.35)$$

$$\text{y} \quad \Delta G_T = \Delta G^\circ + RT \ln \pi_i a_i^{\alpha_i} = \Delta \mu^\circ + RT \ln \pi_i a_i^{\alpha_i} \quad (1.36)$$

Entonces:

$$\left(\frac{r^-}{r^+}\right) = \frac{\left[\exp\left(\frac{-q\Delta G^\circ + q\Delta G_T}{RT}\right)\right]}{\exp\left(-\frac{q\Delta G^\circ}{RT}\right)} \quad (1.37)$$

Teniendo en cuenta la definición de la afinidad A de la reacción:

$$A = -\Delta G_T \quad (1.38)$$

La ecuación (1.32) puede escribirse como:

$$r = r^+ \left\{1 - \exp\left[\frac{q\Delta G_T}{RT}\right]\right\} = r^+ \left\{1 - \exp\left[-\frac{qA}{RT}\right]\right\} \quad (1.39)$$

Teniendo en cuenta la (1.39), la expresión de la velocidad de cada etapa resulta:

$$\rho_j = \rho_j^+ \left[1 - \exp\left(\frac{-A_j}{RT}\right)\right] \quad (1.40)$$

Donde A_j es la afinidad para la etapa j .

Como:

$$\rho_j = \rho_j^+ - \rho_j^- = \rho_j^+ \left[1 - \exp\left(\frac{-A_j}{RT}\right)\right] \quad 1 - \left(\frac{\rho_j^-}{\rho_j^+}\right) = 1 - \exp\left(\frac{-A_j}{RT}\right) \quad (1.41)$$

Por lo tanto:

$$A_j = RT \ln\left(\frac{\rho_j^+}{\rho_j^-}\right) \quad (1.42)$$

Según la ecuación (1.31) y teniendo en cuenta la (1.42):

$$RT \ln\left(\frac{r^+}{r^-}\right) = RT \sum_j \ln\left(\frac{\rho_j^+}{\rho_j^-}\right) = \sum_j A_j \quad (1.43)$$

Si definimos ahora un número estequiométrico promedio σ para la reacción global como:



$$\sigma = \frac{\sum_j \sigma_j A_j}{\sum_j A_j} \quad (1.44)$$

y teniendo en cuenta que la afinidad total de la reacción es:

$$\sum_j \sigma_j A_j = A \quad (1.45)$$

Mediante las ecuaciones (1.43) y (1.44) obtenemos:

$$\sigma R T \ln \left(\frac{r^+}{r^-} \right) = A \quad (1.46)$$

Esta ecuación es sumamente útil en la determinación de cual etapa de un mecanismo es la controlante. Como ya veremos más adelante, si una etapa es controlante, las demás están en quasi-equilibrio y por lo tanto sus afinidades son $A_i \approx 0$, excepto la afinidad de la etapa controlante, $A_c \neq 0$. En ese caso la (1.44) nos permite obtener:

$$\sigma \approx \frac{\sigma_c A_c}{A_c} = \sigma_c \quad (1.47)$$

De esta manera, el número estequiométrico promedio será igual al número estequiométrico de la etapa controlante.

En condiciones próximas al equilibrio, $A \approx 0$, por lo tanto a la ecuación (1.39) podemos expresarla como:

$$r = r_{eq}^+ \left(\frac{q A}{R T} \right) \quad \text{ya que} \quad \exp \left[\frac{-q A}{R T} \right] \approx 1 - \frac{q A}{R T} \quad (1.48)$$

Por lo tanto, según la (1.46), en condiciones próximas al equilibrio, obtendremos:

$$r = r_{eq}^+ \frac{A}{\sigma R T} \quad (1.49)$$

Si hay una etapa controlante:

$$r = r_{eq}^+ \frac{A}{\sigma_c R T} \quad (1.50)$$

y por consiguiente:

$$q = \frac{1}{\sigma_c} \quad (1.51)$$

Ecuación a partir de la cual podríamos identificar a la etapa controlante. Claro que para esto debemos determinar r_{eq}^+ que será aproximadamente igual a r_{eq}^- , ya que próximo al equilibrio $r^+ \approx r^-$.

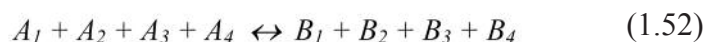
Esto es posible determinarlo mediante el estudio de intercambio de átomos marcados (isótopos) entre reactivos y productos del sistema en equilibrio químico.



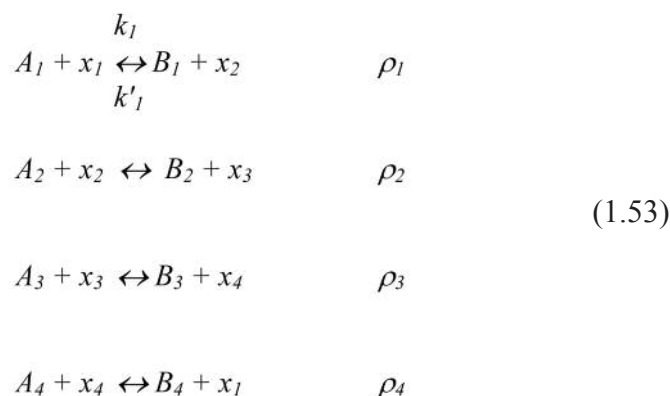
1.5 Método de Christiansen

Como lo habíamos planteado anteriormente, cuando en un mecanismo catalítico los intermediarios participan con coeficientes estequiométricos unitarios es posible mediante la aplicación de álgebra lineal (matricial) resolver totalmente el problema y obtener la expresión de la velocidad de reacción en función de variables determinables experimentalmente (temperatura y concentración de las sustancias primarias).

Consideremos la reacción:



que se lleva a cabo según la siguiente secuencia de etapas elementales (mecanismo) que involucran los centros activos (intermediarios) x_1, x_2, x_3 y x_4 :



La secuencia es cerrada (catalítica) y cada una de las etapas es de primer orden con respecto a un intermediario en ambas direcciones. Las constantes de velocidad para la *j*-ésima etapa es k_j de izquierda a derecha y k'_j de derecha a izquierda. Es conveniente utilizar la notación:

$$a_j = k_j(A_j) \quad y \quad a'_j = k'_j(B_j) \quad (1.54)$$

Las a_j son constantes de pseudos-primer orden con respecto a los intermediarios, cualquiera sea el orden con respecto a las sustancias primarias, A_i o B_i .

Aplicando la hipótesis de régimen estacionario para los intermediarios obtenemos:

$$R_{xi} = 0 = \alpha_i^T \cdot \rho_j \quad (1.55)$$

Donde R_{xi} es el vector de velocidades de producción de los intermediarios, α_i^T la matriz de coeficientes estequiométricos del mecanismo correspondiente a los intermediarios, y ρ_j el vector velocidad de reacción de cada etapa.

$$\begin{aligned} R_{x1} = 0 &= -\rho_1 + \rho_4 && R_{x2} = 0 = \rho_1 - \rho_2 \\ R_{x3} = 0 &= \rho_2 - \rho_3 && R_{x4} = 0 = \rho_3 - \rho_4 \end{aligned} \quad (1.56)$$

Por lo que:

$$\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = \rho_4 \quad (1.57)$$



Aquí podemos comprobar que con la sola aplicación de la hipótesis de estado estacionario para los intermediarios, no es suficiente para resolver el problema, ya que tenemos cuatro incógnitas x_1, x_2, x_3 y x_4 , y solo tres ecuaciones linealmente independiente:

$$\rho_1 = \rho_2 \quad \rho_2 = \rho_3 \quad y \quad \rho_3 = \rho_4 \quad (1.58)$$

La restante es dependiente de las anteriores.

Además, dado que la velocidad de producción de las sustancias primarias debe ser la misma calculada según el mecanismo o según la reacción global (ecuación 1.24), tenemos:

$$R_{Aj} = \alpha_{Aj} \cdot r = \alpha_{Aj}' \cdot \rho_j \quad (1.59)$$

En este caso, los σ_j son todos unitarios.

$$\begin{aligned} R_{A1} = -r = -\rho_1 & & R_{A2} = -r = -\rho_2 \\ R_{A3} = -r = -\rho_3 & & R_{A4} = -r = -\rho_4 \end{aligned} \quad (1.60)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (1.56) y las (1.60) podemos concluir que:

$$\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = \rho_4 = r \quad (1.61)$$

A las velocidades de las distintas etapas, por ser elementales, las podemos escribir como (según ecuación 1.54) como:

$$\begin{aligned} \rho_1 & \left| \begin{array}{cccc|c} a_1 & -a_1' & 0 & 0 & x_1 \\ 0 & a_2 & -a_2' & 0 & x_2 \\ 0 & 0 & a_3 & -a_3' & x_3 \\ -a_4' & 0 & 0 & a_4 & x_4 \end{array} \right| = r \left| \begin{array}{c} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{array} \right| \end{aligned} \quad (1.62)$$

$$\vec{\rho} = A \cdot x = r \cdot \vec{1} \quad (1.63)$$

A partir de la cual podemos despejar el vector concentración de los intermediarios (x), premultiplicando la ecuación (1.63), por la matriz inversa de A , o sea:

$$\vec{x} = \frac{Adj. A}{\Delta(A)} \cdot r \cdot \vec{1} \quad (1.64)$$

Donde $AdjA$ y $\Delta(A)$ son la matriz adjunta y el determinante de la matriz A , respectivamente.

Teniendo en cuenta que la cantidad total de catalizador (L) se conserva:

$$\sum_{i=1}^4 x_i = (L) \quad (1.65)$$

Premultiplicando ambos miembros de la ecuación (1.64) por la raya $\left| \begin{array}{cccc} 1 & 1 & 1 & 1 \end{array} \right|$, obtenemos:



$$1^T \cdot \vec{x} = 1^T \cdot \frac{Adj. A}{\Delta(A)} \cdot r \cdot \vec{1} \quad (1.66)$$

$$(L) = \frac{\begin{vmatrix} S_1 & S_2 & S_3 & S_4 \end{vmatrix}}{\Delta(A)} \cdot r \cdot \vec{1} \quad (1.67)$$

Donde S_i es la suma de los elementos de la columna i de la matriz adjunta.

Finalmente:

$$(L) = \frac{\sum_i S_i}{\Delta(A)} \cdot r \quad (1.68)$$

Aquí, $\Sigma(S_i)$, es la suma de todos los elementos de la matriz adjunta de A .

De la ecuación (1.68) podemos despejar:

$$r = \frac{\Delta(A)}{\sum_i S_i} \cdot (L) \quad (1.69)$$

La ecuación (1.69) nos representa la expresión cinética de la reacción cuyo mecanismo es el indicado por las ecuaciones (1.53).

Lo interesante del método es que el determinante de la matriz A es:

$$\Delta(A) = a_1 a_2 a_3 a_4 - a_1' a_2' a_3' a_4' \quad (1.70)$$

Además, como de la matriz adjunta $Adj A$, se necesitan solo los elementos que constituyen la misma, cualquiera sea el orden en que se encuentren, ya que lo que necesitamos es: $\Sigma(S_i)$, o sea la suma de todos los elementos de la matriz; ésta puede construirse siguiendo la ley de formación que a continuación se indica:

$$\begin{vmatrix} (a_2 a_3 a_4) & (a_1' a_3 a_4) & (a_1' a_2' a_4) & (a_1' a_2' a_3') \\ (a_3 a_4 a_1) & (a_2' a_4 a_1) & (a_2' a_3' a_1) & (a_2' a_3' a_4') \\ (a_4 a_1 a_2) & (a_3' a_1 a_2) & (a_3' a_4' a_2) & (a_3' a_4' a_1') \\ (a_1 a_2 a_3) & (a_4' a_2 a_3) & (a_4' a_1' a_3) & (a_4' a_1' a_2') \end{vmatrix} \quad (1.71)$$

Si bien la ecuación (1.71) no es la adjunta, todos sus elementos coinciden con la de la adjunta, y como necesitamos la suma de todos los elementos, es indistinto para nosotros. Sin embargo, considerando que a los elementos de la adjunta lo podemos obtener siguiendo una simple ley de formación, no es necesario realizar la operación de obtención de la matriz adjunta.

Es necesario recalcar que con este método, a través de la ecuación (1.69), obtenemos la expresión de la velocidad de reacción en función de la concentración (actividad) de las sustancias primarias y las constantes cinéticas, que era el objetivo buscado.



1.6 Aplicación de la teoría de los Grafos a Cinética Química

La teoría de los Grafos es una disciplina matemática que fue desarrollada por Euler en 1736. Las primeras aplicaciones de esta teoría a cinética química se remontan a la década del 50 del siglo pasado, la que se desarrollo completamente luego de 1990.

1.6.1 Terminología

Es necesario definir una serie de términos para poder describir posteriormente los procesos.

Supongamos que el “grafo” $G(\mathbf{x}, \mathbf{u})$ corresponde al mecanismo de una reacción catalítica compleja y que es **lineal en los intermediarios**.

Los “nodos” (\mathbf{x}) del grafo representan intermediarios y los “arcos” (lados) (\mathbf{u}) corresponden a las reacciones. La dirección de las reacciones es indicada por flechas sobre los arcos (lados).

A cada arco (lado) del grafo le corresponde un número “ b ”, que es el “peso” de la reacción. Así, en el mismo arco (lado) la reacción directa tiene un peso y la inversa otro. Si una reacción no tiene lugar, su peso correspondiente es cero. El peso se obtiene dividiendo la velocidad (expresión cinética) de la reacción elemental directa o inversa por la concentración del intermediario que participa en la misma.

El grafo de una reacción catalítica debe necesariamente tener “*ciclos*”, dado el principio de conservación del catalizador (mecanismos cerrados).

Un “*ciclo*” es una secuencia finita de arcos (lados) del grafo cuyo comienzo y fin coinciden.

Un “*ciclo simple*” es uno que no contiene nodos repetidos. También se los llama “*ciclos elementales*”.

Un “*árbol*” (tree) es una secuencia finita de arcos (lados) del grafo que no contiene ciclos.

Un “*árbol extendido*” (spanning tree) es una secuencia de arcos (lados) del grafo, que no contiene ciclos y une todos los nodos del grafo inicial.

El “*peso de un árbol extendido*”, $B(i)_j$, es el valor resultante del producto de los pesos de los arcos (lados) (reacciones) que lo constituyen.

El “*peso total de un nodo del grafo*”, $B(i)$, es la suma de todos los pesos de los árboles extendidos del nodo.

$$B(i) = \sum_j B(i)_j \quad (1.72)$$

El “*peso total del grafo*”, B , es la suma de los pesos totales de los nodos del grafo.

$$B = \sum_i B(i) \quad (1.73)$$

Si denominamos con “ n ” al número de nodos del grafo que constituye un ciclo, y si todas las etapas del mecanismo son reversibles, entonces cada nodo tendrá “ n ” árboles extendidos y el número total de estos será n^2 . Es decir que el peso total del grafo tendrá n^2 términos.

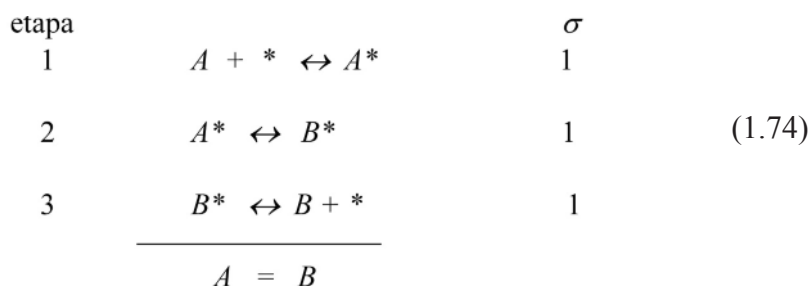
Si algunas de las etapas son irreversibles, entonces el número de árboles extendidos se reduce, es decir



será menor que n^2 y si todas las etapas son irreversibles, el número total de árboles extendidos será igual a “ n ” (uno para cada nodo).

1.6.2 Aplicación

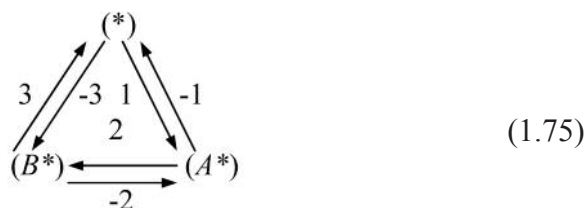
Consideremos el siguiente mecanismo para la reacción catalítica de isomerización:



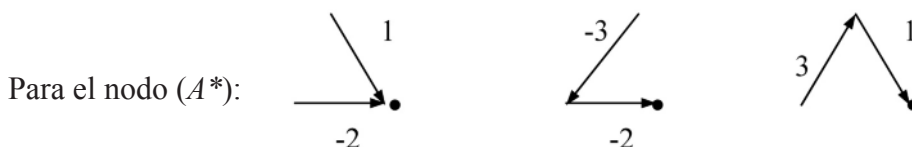
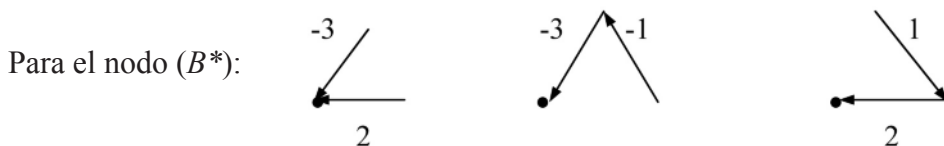
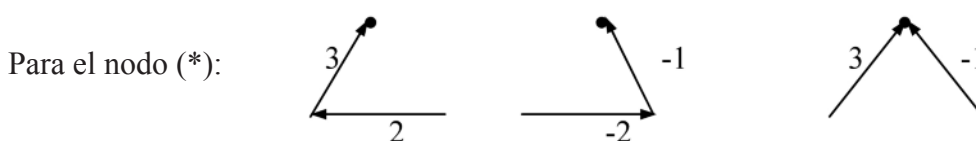
A la derecha de cada etapa está el número estequiométrico que le corresponde. Como puede observarse es un mecanismo simple de una sola ruta independiente:

$$(m = 3 ; I = 3 , \text{ y } p = m - I + 1 = 1).$$

Basándonos en las definiciones anteriores, el grafo representativo del mecanismo (1.74), es el siguiente:



Los árboles extendidos de cada nodo son:





Los pesos de cada arco (lado) son:

$$\begin{aligned}
 b_1^+ &= \frac{\rho_1^+}{(*)} = k_1 (A) & b_1^- &= \frac{\rho_1^-}{(A^*)} = k_1' \\
 b_2^+ &= \frac{\rho_2^+}{(A^*)} = k_2 & b_2^- &= \frac{\rho_2^-}{(B^*)} = k_2' \\
 b_3^+ &= \frac{\rho_3^+}{(B^*)} = k_3 & b_3^- &= \frac{\rho_3^-}{(*)} = k_3' (B)
 \end{aligned} \tag{1.76}$$

Los pesos de cada árbol extendido son:

$$\begin{aligned}
 B(*)_1 &= b_2^+ \cdot b_3^+ & B(*)_2 &= b_1^- \cdot b_2^- & B(*)_3 &= b_3^+ \cdot b_1^- \\
 B(B^*)_1 &= b_3^- \cdot b_3^+ & B(B^*)_2 &= b_3^- \cdot b_1^- & B(B^*)_3 &= b_2^+ \cdot b_1^+ \\
 B(A^*)_1 &= b_2^- \cdot b_1^+ & B(A^*)_2 &= b_3^- \cdot b_2^- & B(A^*)_3 &= b_3^+ \cdot b_1^+
 \end{aligned} \tag{1.77}$$

El peso total de cada nodo será:

$$\begin{aligned}
 B(*) &= b_2^+ \cdot b_3^+ + b_1^- \cdot b_2^- + b_3^+ \cdot b_1^- \\
 B(B^*) &= b_3^- \cdot b_2^+ + b_3^- \cdot b_1^- + b_2^+ \cdot b_1^+ \\
 B(A^*) &= b_2^- \cdot b_1^+ + b_3^- \cdot b_2^- + b_3^+ \cdot b_1^+
 \end{aligned} \tag{1.78}$$

El peso total del grafo:

$$B = \sum_i B(i) = B(*) + B(B^*) + B(A^*) \tag{1.79}$$

1.6.3 Derivación de la Expresión Cinética

Si en una etapa cualquiera, j , del mecanismo, le corresponde una velocidad:

$$\rho_j = b_j^+ \cdot (x_\alpha) - b_j^- \cdot (x_\beta) \tag{1.80}$$

donde (x_α) y (x_β) , son las concentraciones de los intermediarios que participan en la reacción directa e inversa, respectivamente.

La teoría de los grafos establece que:

$$(x_r) = \frac{L \cdot B(r)}{B} \tag{1.81}$$

Siendo L la concentración total de catalizador.



Por lo que la expresión de la velocidad de reacción será:

$$r = \frac{L b_i^+ B(\alpha)}{B} - \frac{L b_i^- B(\beta)}{B} = L \left[\frac{b_i^+ B(\alpha) - b_i^- B(\beta)}{B} \right] \quad (1.82)$$

Para nuestro ejemplo:

$$r = \rho_2 = k_2(A^*) - k_2'(B^*) \quad (1.83)$$

$$r = \frac{L b_2^+ (b_2^- b_1^+ + b_3^- b_2^- + b_3^+ b_1^+) - L b_2^- (b_3^- b_2^+ + b_3^- b_1^- + b_2^+ b_1^+)}{b_2^+ b_3^+ + b_1^- b_2^- + b_3^+ b_1^- + b_3^- b_2^+ + b_3^- b_1^+ + b_2^+ b_1^+ + b_2^- b_1^- + b_3^- b_2^- + b_3^+ b_1^+}$$

$$\frac{r}{L} = \frac{b_1^+ b_2^+ b_3^+ - b_1^- b_2^- b_3^-}{b_2^+ b_3^+ + b_1^- b_2^- + b_3^+ b_1^- + b_3^- b_2^+ + b_3^- b_1^+ + b_2^+ b_1^+ + b_2^- b_1^- + b_3^- b_2^- + b_3^+ b_1^+}$$

$$\frac{r}{L} = \frac{k_1 k_2 k_3 (A) - k_1' k_2' k_3' (B)}{k_1 (A)(k_2 + k_2' + k_3') + k_3' (B)(k_1' + k_2' + k_2) + k_2 k_3 + k_1' k_2' + k_3 k_1'} \quad (1.84)$$

Si todas las etapas fueran irreversibles o existiese al menos una:

$$\frac{r}{L} = \frac{k_1 k_2 k_3 (A)}{k_1 k_2 (A) + k_2 k_3} \quad (1.85)$$

Para el caso de un mecanismo complejo de reacción; es decir aquel que tiene más de una ruta de reacción linealmente independiente, se definen los “grafos conectados”.

Un grafo conectado es aquel que está compuesto por dos o más ciclos conectados a través de uno o más intermediarios (nodos).

Siempre que el mecanismo sea lineal en los intermediarios se aplican los mismos principios que vimos anteriormente, salvo que en algunos casos la expresión cinética de la velocidad de la reacción global puede resultar de la suma de las etapas donde interviene el mismo reactivo o que generan el mismo producto.

Los mecanismos de sistemas de reacciones catalíticas en serie y/o en paralelo se pueden atacar con este método.

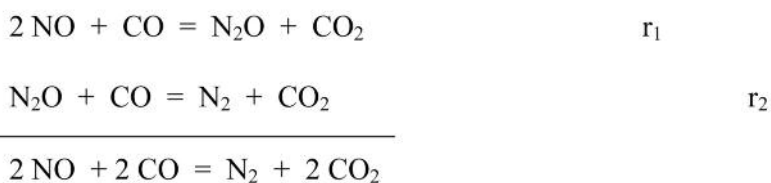
Veamos como se aplica para un caso típico:

Consideremos el mecanismo de la reacción de NO y CO sobre un catalizador de Plata soportada.



Etapa	Ruta I	II
1 $\text{NO} + * \leftrightarrow \text{NO}^*$	1	1
2 $\text{NO}^* + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}^*$	1	1
3 $\text{N}_2\text{O} + * \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}^*$	0	1
4 $\text{O}^* + \text{CO} \rightarrow * + \text{CO}_2$	1	2

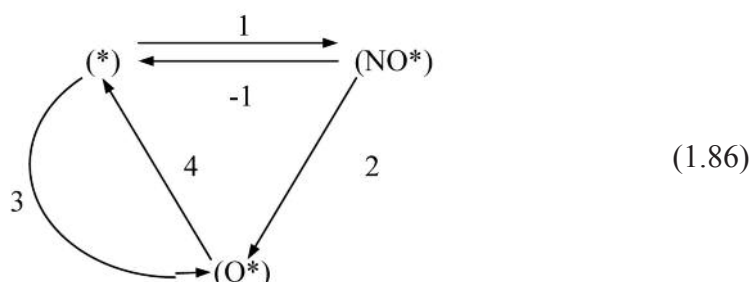
Siendo las reacciones globales:



Tiene dos rutas linealmente independientes que surgen de:

$$m = 4 ; I = 3 ; \quad \text{por lo que según ecuación (1.22)} \quad p = 4 - 3 + 1 = 2$$

El grafo que lo describe es el siguiente:



Los pesos de cada arco (lado o reacción) son:

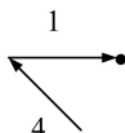
$$\begin{array}{lll}
 b_1^+ = k_1(\text{NO}) & b_1^- = k_1' & b_2^+ = k_2(\text{NO}) \\
 b_3^+ = k_3(\text{N}_2\text{O}) & b_4^+ = k_4(\text{CO}) &
 \end{array}
 \quad (1.87)$$

Los árboles extendidos para cada nodo son:

Para el nodo (*):

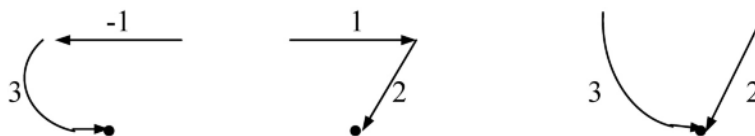


Para el nodo (NO*):





Para el nodo (O^*):



El peso de cada nodo es:

$$\begin{aligned}
 B(O^*) &= b_1^- \cdot b_4^+ + b_4^+ \cdot b_2^+ \\
 B(NO^*) &= b_1^+ \cdot b_4^+ \\
 B(O^*) &= b_1^+ \cdot b_2^+ + b_3^+ \cdot b_2^+ + b_1^- \cdot b_3^+
 \end{aligned}
 \tag{1.88}$$

El peso total del grafo en función de los pesos de cada reacción es:

$$\begin{aligned}
 B &= k_1' \cdot k_4 \cdot (CO) + k_2 \cdot k_4 \cdot (CO) \cdot (NO) + k_1 \cdot k_4 \cdot (CO) \cdot (NO) + k_1 \cdot k_2 \cdot (NO)^2 + \\
 &+ k_1' \cdot k_3 \cdot (N_2O) + k_2 \cdot k_3 \cdot (NO) \cdot (N_2O)
 \end{aligned}
 \tag{1.89}$$

$$\begin{aligned}
 B &= k_1 \cdot k_2 \cdot (NO)^2 + k_4 \cdot (CO) \cdot (NO) [k_2 + k_1] + k_2 \cdot k_3 \cdot (NO) \cdot (N_2O) + k_1' \cdot k_4 \cdot (CO) + \\
 &+ k_1' \cdot k_3 \cdot (N_2O)
 \end{aligned}
 \tag{1.90}$$

Teniendo en cuenta que tanto el CO como el CO_2 aparecen en la etapa 4, entonces la velocidad de producción de CO_2 como la de CO vendrán dadas por:

$$-R_{CO} = R_{CO_2} = r_1 + r_2 = 2\rho_4
 \tag{1.91}$$

$$\rho_4 = k_4(O^*)(CO) = \frac{k_4(CO) [k_1 k_2 (NO)^2 + k_2 k_3 (N_2O)(NO) + k_1' k_3 (N_2O)]}{B}
 \tag{1.92}$$

$$\rho_4 = \frac{k_1 k_2 k_4 (NO)^2 (CO) + k_3 k_4 (N_2O) (CO) [k_2 (NO) + k_1']}{k_1 k_2 (NO)^2 + k_4 (NO) (CO) [k_2 + k_1] + k_2 k_3 (NO) (N_2O) + k_1' k_4 (CO) + k_1' k_3 (N_2O)}
 \tag{1.93}$$

Expresión que ajusta a los resultados experimentales de este sistema complejo de reacciones.

1.6.4 Mecanismos no lineales

Nos referimos en este caso a mecanismos no lineales en los intermediarios, es decir, a mecanismos donde en algunas de las etapas del mismo intervienen dos o más intermediarios en la reacción directa o inversa.

Además de poder resolver la situación a través de la aplicación de alguna hipótesis simplificativa, como ser la de etapa controlante o la de saturación superficial por algún intermediario, etc. Hoy en día se está tratando de al menos poder construir el grafo representativo de estos mecanismos no lineales.



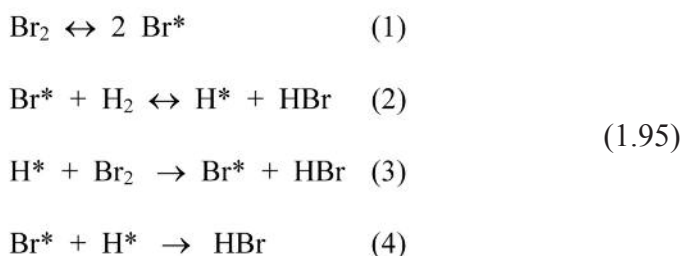
En unos artículos publicados entre 1994 y 1997 por Zeigarnik y Temkin, O.; plantean un método que permite representar mediante un grafo, un mecanismo no lineal. Esto es posible de realizar a través del método del grafo bipartito.

En un “*grafo bipartito*” los nodos del mismo son divididos en dos subconjuntos. Los nodos del mismo subconjunto no pueden conectarse.

Los nodos de un subconjunto corresponden a las sustancias incluidos los intermediarios, mientras que los nodos del otro subconjunto corresponden a reacciones elementales (etapas del mecanismo). Si la especie w_i es consumida (formada) por la reacción elemental ρ_j , los nodos relacionados se unen mediante un arco b_{ij} . El orden de los subíndices define la orientación (dirección) del arco. Así, el mecanismo de la reacción del hidrogeno con el bromo:

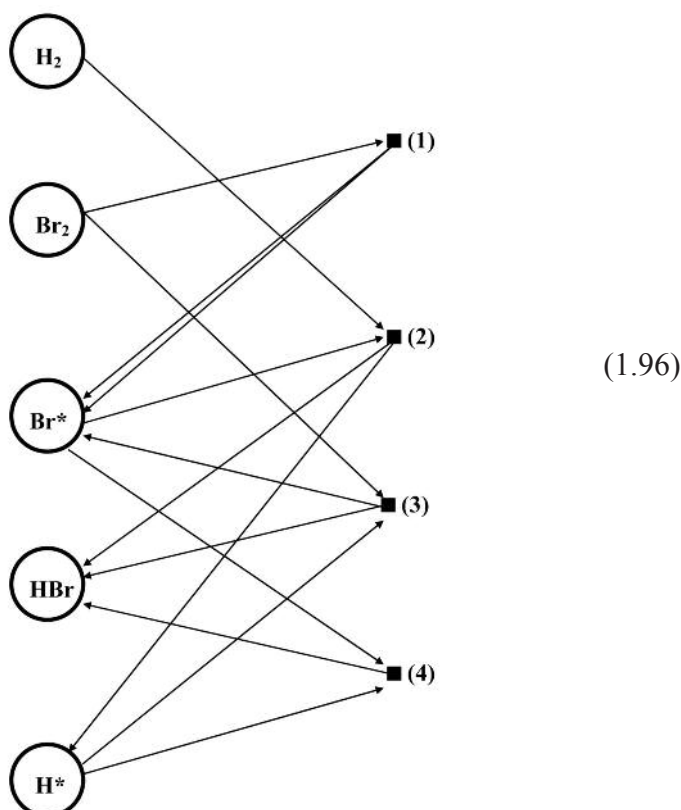


es:



Este mecanismo puede ser descrito por medio de un grafo bipartito como se indica en el siguiente grafo.

En este caso se tomó las etapas 1 y 2 como irreversibles para facilitar la interpretación. La multiplicidad de los arcos describe la estequiometría de cada etapa.





De esta manera es posible representar un mecanismo que no es lineal en los intermediarios, como el ejemplo planteado donde las etapas 1 y 4 justamente son las no lineales.

1.7 Hipótesis Simplificantes

1.7.1. La Etapa Controlante

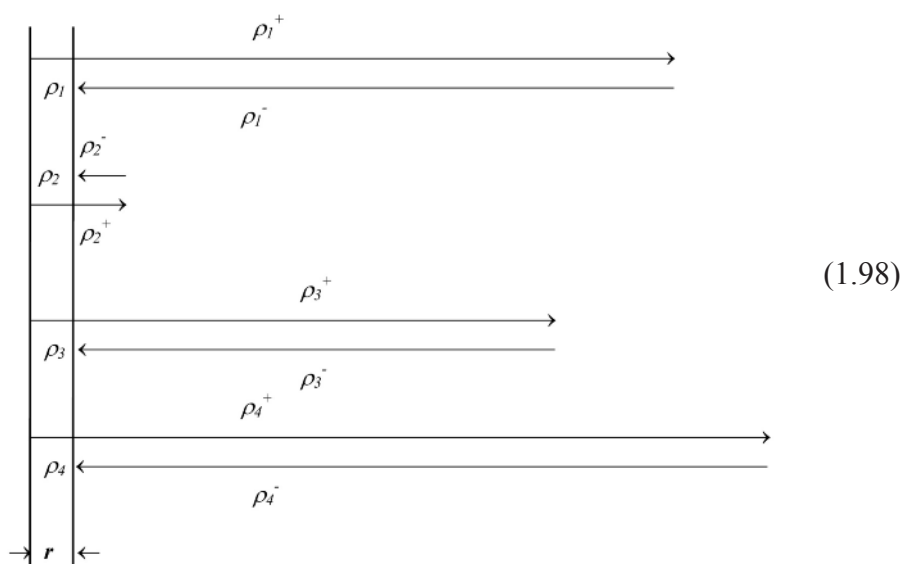
Entre las hipótesis que facilitan o simplifican la obtención de las expresiones cinéticas, existe una que supone que en una dada secuencia cinética existe una etapa que es mucho más lenta que el resto y es la determinante (controlante) de la velocidad del proceso global. Esta suposición es normalmente válida en un intervalo restringido de condiciones experimentales. En este caso puede suponerse entonces que todas las etapas de un mecanismo están en equilibrio a excepción de la que controla la velocidad del proceso.

Como se verá más adelante esta simplificación nos permitirá estudiar secuencias no lineales (donde intervienen dos o más sitios activos en una misma dirección en una etapa o bien participen los intermediarios con coeficientes estequiométricos distinto de uno) lo que no puede hacerse con los métodos planteados anteriormente.

Para captar claramente este concepto analicemos nuevamente el ejemplo que conduce a la ecuación (1.69). La aplicación de la hipótesis de estado estacionario nos conduce a la (1.56) es decir:

$$r_1 = r_2 = r_3 = r_4 \quad (1.97)$$

Si las velocidades son iguales: ¿como puede hablarse de una etapa lenta y otras rápidas?. Para contestar esta pregunta representemos con vectores las velocidades directa e inversa para las reacciones que conforman el mecanismo de la reacción.



Queda claro que:

$$\left(\frac{r}{\rho_1^+}\right) \ll \left(\frac{r}{\rho_2^+}\right) \quad \left(\frac{r}{\rho_3^+}\right) \ll \left(\frac{r}{\rho_2^+}\right) \quad \left(\frac{r}{\rho_4^+}\right) \ll \left(\frac{r}{\rho_2^+}\right) \quad (1.99)$$



O sea prácticamente la primera, tercera y cuarta etapa están muy próximas a la situación de equilibrio puesto que:

$$\left(\frac{r}{\rho_1^+}\right) \approx \left(\frac{r}{\rho_3^+}\right) \approx \left(\frac{r}{\rho_4^+}\right) \approx 0 \quad (1.100)$$

Lo que nos permite plantear que " r " es muy pequeño comparado con ρ_1^+ y ρ_1^- , ρ_3^+ y ρ_3^- y ρ_4^+ y ρ_4^- ; de manera que " r " puede considerarse como cero frente a ρ_1^+ , ρ_1^- , ρ_3^+ , ρ_3^- y ρ_4^+ , ρ_4^- , mientras que la segunda etapa está muy lejos de esta situación (quasi-equilibrio).

Por todo esto, la hipótesis de etapa controlante significa que, en la secuencia de etapas a través de las cuales se produce la reacción, existe una en la cual se produce prácticamente el cambio total de la energía libre de la reacción global, mientras que las otras etapas están en quasi-equilibrio.

Sobre la base de esta hipótesis podemos enunciar los siguientes corolarios:

Corolario I: *Una secuencia catalítica de cualquier número de etapas elementales en la cual una de ellas es controlante puede tratarse cinéticamente como un mecanismo de tres etapas: la primera de equilibrio, suma de todas las etapas anteriores a la controlante; la segunda la controlante y la tercera de equilibrio suma de todas las etapas posteriores a la controlante.*

Corolario II: *Si la etapa controlante de una secuencia catalítica de cualquier número de etapas elementales es la primera o la última etapa, entonces al sistema cinético puede considerárselo de dos etapas: una de equilibrio suma de todas las etapas distintas a la controlante y la etapa controlante.*

Esta hipótesis debe ser usada con mucho cuidado, dado que si una etapa controlante realmente existe, no significa que tal etapa seguirá siendo la determinante al cambiar las condiciones operativas del proceso. De las variables operativas la más importante, la que en general afecta más a la cinética es la temperatura y por lo tanto debe prestarse mucha atención cuando modificamos algunas de las variables operativas, especialmente la temperatura pues puede producirse cambio de la etapa controlante del proceso.

1.7.2 El intermediario más abundante (ima)

La noción del **(ima)** es intuitivamente obvia; entre todos los intermediarios el **(ima)** es aquel cuya concentración es lo suficientemente grande, comparada con la de los otros intermediarios, de manera que la concentración de estos últimos puede ser despreciada. En esta hipótesis se considera a cualquiera de los intermediarios, salvo a los sitios libres del catalizador. Ahora bien, con estas dos últimas hipótesis simplificantes: **(ima)** y **etapa controlante**, muchas reacciones que involucran un gran número de etapas elementales pueden ser tratadas cinéticamente como reacciones de dos etapas, y en la expresión de la velocidad global de reacción aparecen solamente las constantes cinéticas de estas dos etapas como tales, o bien como relaciones, es decir, como constantes de equilibrio. Se puede decir que las otras etapas elementales son cinéticamente no significantes.

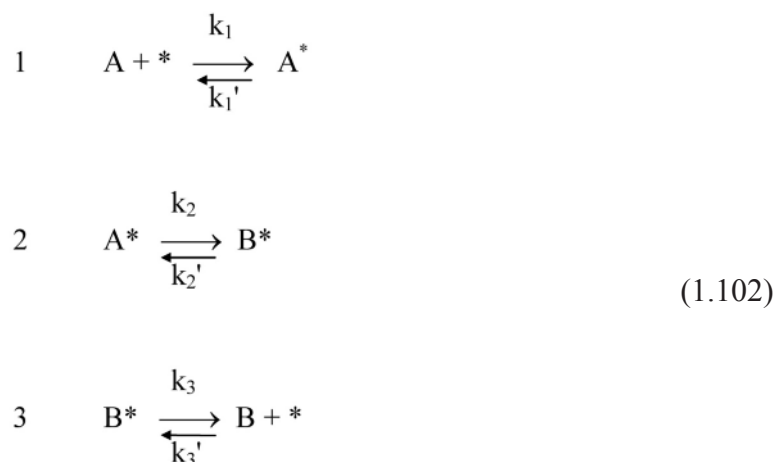
Esta es una gran simplificación, sin embargo el precio que se paga es el de la bien conocida ambigüedad de las cinéticas simplificadas, lo que veremos más adelante.

Consideremos la reacción



$$A = B \quad (1.101)$$

que se lleva a cabo a través de tres etapas elementales:



a) Supongamos que las tres etapas son irreversibles y que B* es el (ima).

$$R_{(A^*)} = 0 = k_1 (A) (*) - k_2 (A^*) \quad (A^*) = (k_1 / k_2)(A) (*) \quad (1.103)$$

$$R_{(B^*)} = 0 = k_2 (A^*) - k_3 (B^*) \quad (B^*) = (k_1 / k_3)(A) (*)$$

$$r = \rho_1 = \rho_3 \quad (1.104)$$

$$L = (*) + (B^*) + (A^*) \approx (*) + (B^*) \quad (1.105)$$

Por ser B* (ima):

$$(B^*) \gg (A^*) \quad (1.106)$$

$$L = (*) \left[1 + \left(\frac{k_1}{k_3} \right) (A) \right] \quad (*) = \frac{L}{\left[1 + \left(\frac{k_1}{k_3} \right) (A) \right]} \quad (1.107)$$

$$r = \rho_1 = \frac{L k_1 (A)}{1 + \left(\frac{k_1}{k_3} \right) (A)} \quad (1.108)$$

Esta situación puede generalizarse a mecanismos con cualquier número de etapas.



Corolario I: En una secuencia catalítica de cualquier número de etapas elementales irreversibles, si el intermediario involucrado en la última etapa es el (ima), hay solo dos etapas cinéticamente significantes, la primera y la última.

b) Supongamos ahora que la primera y la tercera etapas son reversibles, y la segunda es la etapa controlante e irreversible, siendo A^* , el intermediario, más abundante,

$$r = \rho_2 = k_2 (A^*) \quad K_1 = \frac{(A^*)}{(A) (*)} \quad (A^*) = K_1 (A) (*) \quad (1.109)$$

$$L = (*) + (B^*) + (A^*) \approx (*) + (A^*) = (*) (1 + K_1 (A)) \quad (1.110)$$

ya que $(A^*) \gg (B^*)$

siendo $K_1 = \frac{k_1}{k'_1}$ la constante de equilibrio de la primera etapa.

y
$$r = \frac{k_2 K_1 L (A)}{1 + K_1 (A)} \quad (1.111)$$

c) Si suponemos que la tercera etapa es irreversible, la segunda controlante e irreversible y que A^* , es el (ima), obtenemos exactamente la misma expresión anterior, ecuación (1.111). Como solo dos etapas son importantes desde el punto de vista cinético y no existe posibilidad de distinción entre los mecanismos de los dos últimos casos. Esta situación es general y nos permite enunciar un nuevo corolario.

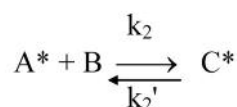
Corolario II: En una secuencia cerrada de cualquier número de etapas, todas las etapas que siguen a una etapa irreversible y controlante en la cual actúa el (ima) como reactivo, son cinéticamente no significantes.

1.7.3 Otras Hipótesis Simplificantes

Existen muchas situaciones que nos llevan a realizar diferentes tipos de consideraciones, para ello tomemos en cuenta la siguiente reacción global:



que se lleva a cabo según el siguiente mecanismo cinético:





siendo la última la etapa controlante.

En este caso

$$K_1 = \frac{(A^*)}{(A)(*)} \quad \text{y} \quad (A^*) = K_1 (A)(*) \quad (1.114)$$

$$K_2 = \frac{(C^*)}{(A^*)(B)} \quad \text{y} \quad (C^*) = K_2 (A^*)(B) = K_1 K_2 (A)(B)(*)$$

Esta última expresión (1.114) resulta de aplicar el corolario II de la hipótesis de etapa controlante, pues podíamos tomar a las etapas primera y segunda como una única, suma de ambas.

La concentración total de catalizador será:

$$(L) = (*) + (A^*) + (C^*) = (*) + (K_1) (A) (*) + K_1 K_2 (A)(B)(*) \quad (1.115)$$

$$(L) = (*) [1 + K_1 (A) + K_1 K_2 (A)(B)]$$

Por lo que la expresión de la velocidad de reacción resulta:

$$r = \frac{(L) k_3 K_1 K_2 (A)(B)}{1 + K_1 (A) + K_1 K_2 (A)(B)} \quad (1.116)$$

En general:

$$r = \frac{k (A)(B)}{1 + K (A) + K' (A)(B)} \quad (1.117)$$

Cabe aclarar que como en todas y cada una de las etapas del mecanismo siempre interviene un solo intermediario y con coeficiente estequiométricos unitario, el denominador de la (1.117) está elevado a la primera potencia. En caso de que esté involucrado más de un sitio activo en la etapa controlante, el denominador estará elevado a la potencia igual al número de sitios que participan en la etapa controlante; esto será planteado más adelante. Siguiendo con el análisis del denominador de la ecuación (1.117) vemos que comparando con la (1.115), el número uno es representativo de los sitios activos libres del catalizador, el segundo término es representativo de un intermediario obtenido por la adsorción de A sobre el catalizador y el tercero representa a un intermediario obtenido por reacción superficial donde interviene A y B , y que es C adsorbido.

Las distintas hipótesis simplificantes que podríamos aplicar pueden ser:

a) Que los reactivos y/o productos saturen al catalizador; es decir:

$$(L) = (*) [1 + K (A) + K'(A)(B)] \approx (*) [K (A) + K'(A)(B)] \quad (1.118)$$

ya que

$$[K (A) + K' (A)(B)] \gg 1 \quad (1.119)$$

resultando la ecuación (1.117):



$$r = \frac{k(A)(B)}{K(A) + K'(A)(B)} \quad (1.120)$$

b) Que los intermediarios distintos a los sitios activos libres del catalizador se encuentran en concentraciones despreciables:

$$(L) = (*) [1 + K(A) + K'(A)(B)] \approx (*) \quad (1.121)$$

por ser $[K(A) + K'(A)(B)] \ll 1$ (1.122)

resultando: $r = k(A)(B)$ (1.123)

c) Que el intermediario A*, sea el **ima** y sature la superficie del catalizador:

$$(L) = (*) [1 + K(A) + K'(A)(B)] \approx (*) \cdot K(A) \quad (1.124)$$

$$[K'(A)(B) + 1] \ll K(A) \quad (1.125)$$

resulta: $r = k(B)$ (1.126)

De manera que la velocidad de reacción es de orden cero con respecto a la concentración (presión parcial en un sistema gaseoso) del reactivo A. Esto es lógico ya que la concentración del intermediario (A*) será constante e independiente de la presión o concentración de (A) (cubre prácticamente todos los sitios activos del catalizador); solo cuando no exista suficiente cantidad de A como para cubrir toda la superficie, recién comenzará a depender de la concentración (presión parcial) de A.

d) Que el intermediario C*, sea el **ima** y sature la superficie del catalizador:

$$(L) = (*) [1 + K(A) + K'(A)(B)] \approx K'(A)(B) (*) \quad (1.127)$$

$$K'(A)(B) \gg [1 + K(A)] \quad (1.128)$$

resulta: $r = \frac{k}{K'}$ (1.129)

Reacción de orden total igual a cero, que es perfectamente explicable de acuerdo a lo expuesto en el punto (c).

Aplicaciones de los distintas hipótesis en la obtención de expresiones cinéticas para diferentes casos experimentales pueden encontrarse en: Gonzo y Boudart, 1978; Acosta *et al.*, 1994; Parentis *et al.*, 2001; Parentis *et al.*, 2002a; Parentis *et al.*, 2002b; Acosta *et al.*, 2008.

1.8 Expresión cinética cuando intervienen diferentes tipos de sitios activos

En algunas oportunidades sobre el catalizador se presentan distintos tipos de sitios activos sobre las cuales se adsorben diferentes reactivos. Casos típicos son los de isomerización de hidrocarburos donde las



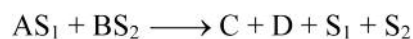
etapas de deshidrogenación e hidrogenación se llevan a cabo sobre el metal, mientras que la isomerización de la olefina se produce sobre sitios ácidos del soporte.

En estos casos debemos realizar el balance de cada uno de los tipos de sitios en forma independiente.

Así, si la reacción:



se lleva a cabo adsorbiéndose los reactivos en sitios diferentes, del tipo S_1 y S_2 , por ejemplo, para luego reaccionar entre sí, según el mecanismo siguiente:



Considerando a la última etapa, controlante e irreversible. En función de este mecanismo la velocidad de reacción vendrá dada por:

$$r = k_3 (AS_1) (BS_2) \quad (1.132)$$

Donde: $(AS_1) = K_1 (A)(S_1)$ y $(BS_2) = K_2 (B) (S_2)$ (1.133)

Por lo que:

$$r = k_3 K_1 K_2 (A) (B) (S_1) (S_2) \quad (1.134)$$

Realizando el balance de cada uno de los sitios:

$$L_1 = (S_1) + (AS_1) = (S_1) [1 + K_1 (A)] \quad (1.135)$$

$$L_2 = (S_2) + (BS_2) = (S_2) [1 + K_2 (B)] \quad (1.136)$$

La expresión final de la velocidad de reacción será:

$$r = \frac{k_3 K_1 K_2 L_1 L_2 (A)(B)}{[1 + K_1 (A)][1 + K_2 (B)]} \quad (1.137)$$

Ahora bien, si los sitios fueran idénticos la expresión final sería:

$$r = \frac{k_3 K_1 K_2 L^2 (A)(B)}{[1 + K_1 (A) + K_2 (B)]^2} \quad (1.138)$$



Si desarrollamos los denominadores de las ecuaciones (1.137) y (1.138) observamos que de la ecuación (1.137), el denominador resulta:

$$1 + K_1 (A) + K_2 (B) + K_1 K_2 (A)(B) \quad (1.139)$$

mientras que el denominador de la ecuación (1.138) es:

$$1 + 2 K_1 (A) + 2 K_2 (B) + 2 K_1 K_2 (A)(B) + K_1^2 (A)^2 + K_2^2 (B)^2 \quad (1.140)$$

Como puede observarse, si $[K_1^2 (A)^2]$ y $[K_2^2 (B)^2]$ son pequeños comparados con los otros términos, no se observaría diferencia alguna entre las expresiones cinéticas, ecuaciones (1.137) y (1.138).

1.9 Ambigüedad de las expresiones cinéticas obtenidas mediante Hipótesis Simplificantes

Un hecho importante en la derivación de expresiones cinéticas viene dado cuando haciendo distintas hipótesis simplificantes, como las vistas anteriormente, puede conducir siempre a una misma expresión cinética final. Observando el ejemplo tratado en el punto 1.7.2., vemos que las expresiones cinéticas obtenidas para la misma secuencia de etapas y tres hipótesis simplificantes distintas obtenemos la misma expresión cinética, es decir:

$$r = \frac{k (A)}{1 + K (A)} \quad (1.141)$$

Claro que según sean las hipótesis aplicadas distintos serán los significados de k y K , como puede verse comparando la (1.141) con la (1.108) ó (1.111).

Todo esto nos presenta un cúmulo de posibilidades en cuanto a la determinación de posibles expresiones cinéticas, y el hecho que este tipo de ecuaciones matemáticas poseen una gran capacidad de correlación de datos experimentales con los que se determinan los parámetros cinéticos, ha llevado a hablar de modelos cinéticos, que de ninguna manera pretenden representar el mecanismo real de la reacción química.

Sin embargo se puede decir bastante más con respecto a como distinguir de qué tipo de suposición provino la expresión cinética en cuestión. Como vemos en el denominador de la expresión (1.141), tenemos una constante K que si proviene de la suposición que nos lleva a la ecuación (1.111), es la constante de equilibrio de adsorción de A sobre el catalizador.

En este caso la constante K , al ser una constante de equilibrio, proviene de:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G_{ad}^0}{R T}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta H_{ad}^0}{R T}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_{ad}^0}{R}\right) \quad (1.142)$$

En este caso, tanto ΔH_{ad}^0 como ΔS_{ad}^0 deben cumplir con una serie de condiciones que pueden fácilmente obtenerse de la termodinámica.

Con respecto al cambio de entalpía podemos decir que el calor de adsorción en general, es negativo (exotérmica); esto es absolutamente cierto si la adsorción es física.

Si la adsorción es química por lo general el calor de adsorción es negativo y mucho mayor que el correspondiente a una fisisorción. Pero dado que la quimisorción no es otra cosa que una reacción química puede darse el caso que la adsorción sea endotérmica, como en el caso de la adsorción de hidrógeno sobre



vidrio. Salvo el caso indicado, prácticamente no se conocen otros donde el proceso de adsorción sea endotérmico, por lo tanto podemos enunciar la siguiente regla general:

Regla I: En general, salvo casos muy particulares ΔH_{ad}^0 debe ser negativo.

El cambio de entropía en un proceso de adsorción de una sustancia gaseosa es:

$$\Delta S_{ad}^0 = S_{ad}^0 - S_g^0 \quad (1.143)$$

Siendo S_{ad}^0 la entropía del estado adsorbido y S_g^0 la entropía estándar en la fase fluida.

En primer lugar, ΔS_{ad}^0 debe ser negativo debido a la necesaria pérdida de entropía al pasar de una fase con tres grados de libertad a una de dos. Por otro lado una molécula no puede perder más entropía que la que tiene por lo tanto podemos enunciar que:

Regla II: ΔS_{ad}^0 debe ser negativo. El valor negativo de ΔS_{ad}^0 debe ser, en valor absoluto, menor que S_g^0 .

$$\Delta S_{ad}^0 < 0 \quad \left| \Delta S_{ad}^0 \right| < S_g^0 \quad (1.144)$$

Además existe una cierta dependencia entre ΔH_{ad}^0 y ΔS_{ad}^0 ya que a una unión molecular más fuerte con la superficie (ΔH_{ad}^0 más negativo) la molécula estará más restringida en su movimiento superficial (menor valor de S_g^0), y por lo tanto será mayor el correspondiente valor negativo de ΔS_{ad}^0 .

Con respecto a los mecanismos catalíticos heterogéneos en sí, debido a la falta de técnicas que nos permitan obtener información directa de la cinética de las etapas elementales (contrariamente a lo que sucede con la cinética de reacciones con radicales libres) solo tenemos guías generales obtenidas de la teoría del complejo activado.

En la Tabla 1.1, se indica las unidades de las constantes cinéticas de las diferentes etapas elementales que se presentan (para (r/L) en s^{-1} , reactivos gaseosos).

Tabla 1.1

Constantes Cinéticas para:			
* Adsorción	}	(en un sitio)	k_a cm ³ /s
* Desorción			k_d 1/s
Reacción Superficial:			
* Unimolecular			k_u 1/s
* Bimolecular			k_b cm ² /s
Constante de Equilibrio para:			
* Adsorción			K_a cm ³
* Etapas Superficiales			K_s -



1.9 Guías Generales (considerando $L \approx 10^{15} \text{ cm}^2$)

a) Constante de velocidad para etapas de adsorción:

$$k_a = A_a \exp\left(\frac{-E_a}{R T}\right)$$

$A_a(L)$ debe ser menor que $10^{19} \text{ cm s}^{-1}$ en orden de magnitud.

b) Constante de velocidad para etapas de desorción o reacción superficial unimolecular:

$$k_d = A_d \exp\left(\frac{-E_d}{R T}\right)$$

$A_d(L)$ debe ser menor que $10^{28} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, en orden de magnitud.

c) Constante de velocidad para reacción superficial bimolecular o desorción:

$$k_b = A_b \exp\left(\frac{-E_b}{R T}\right)$$

$A_b(L)$ debe ser menor que 10^{13} s^{-1} , en orden de magnitud.

Por supuesto que hoy en día existen varios métodos y técnicas experimentales que pueden aportar algo más para dilucidar más claramente cual es el mecanismo de una reacción catalítica. Entre estos métodos podemos citar a los de espectroscopia de infrarrojo, Mossbauer, Auger, resonancia paramagnética electrónica, etc.

Con las guías generales que nos aportan la termodinámica y la teoría de estado de transición (complejo activado) nos permite acotar valores y por lo tanto poder decidir si una cinética obtenida a partir de un mecanismo basado en ciertas hipótesis simplificantes; es representativa del evento químico en estudio o no.

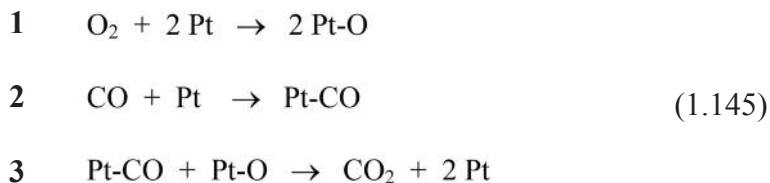
1.10 Comentario sobre la aplicación de la Hipótesis de Estado Estacionario para los Intermediarios en Mecanismos no lineales

Las soluciones para la concentración de los intermediarios en estado estacionario pueden ser múltiples, es decir, la velocidad de formación y consumo del intermediario puede estar balanceada en varios puntos.

Para mecanismos lineales el estado estacionario es único. Pero para mecanismos no lineales (modelos cinéticos no lineales) que son muy comunes en catálisis (ej.: adsorción disociativa) pueden presentarse varias soluciones. La multiplicidad de estados estacionarios está asociada con este tipo de mecanismos de reacción.

Se ha demostrado que para una secuencia de etapas elementales de una reacción catalítica compleja, las ecuaciones de estado estacionario para los intermediarios tiene varias soluciones solo si el mecanismo involucra al menos una etapa donde intervienen varios intermediarios (dos o más).

Por ejemplo la reacción de oxidación del CO para dar CO₂ sobre un catalizador de Platino se lleva a cabo según el siguiente mecanismo:



Las ecuaciones de balance para las concentraciones de los intermediarios ($Pt-O$) y ($Pt-CO$), aplicando la hipótesis de estado estacionario para los mismos, son:

$$\begin{aligned}
 2.k_1.(O_2).(Pt)^2 - k_3.(Pt-CO).(Pt-O) &= 0 \\
 k_2.(CO).(Pt) - k_3.(Pt-CO).(Pt-O) &= 0
 \end{aligned}
 \tag{1.146}$$

con

$$L = (Pt) + (Pt-O) + (Pt-CO)$$

De esta manera las ecuaciones (1.146), resultan:

$$2.k_1.(O_2).[L - (Pt-O) - (Pt-CO)]^2 - k_3.(Pt-CO).(Pt-O) = 0 \tag{1.147}$$

$$k_2.(CO).[L - (Pt-O) - (Pt-CO)] - k_3.(Pt-CO).(Pt-O) = 0 \tag{1.148}$$

Este sistema tiene varias soluciones para el estado estacionario. Algunas son las denominadas soluciones extremas o de contorno como ser:

Considerar que algún intermediario sature los sitios activos del catalizador:

y si:

$$\begin{aligned}
 (Pt-O) &= L \quad \text{con lo que} \quad (Pt-CO) = 0 \\
 (Pt-CO) &= L \quad \text{con lo que} \quad (Pt-O) = 0
 \end{aligned}$$

En el primer caso la superficie está completamente cubierta por oxígeno disociado y en el segundo por CO. Con lo que la velocidad de reacción, teniendo en cuenta el mecanismo de reacción planteado, será nula (cero) en ambos casos,.

Pero existen otras soluciones:

Restando la ecuación (1.148) de la (1.147), obtenemos:

$$2.k_1.(O_2).[L - (Pt-O) - (Pt-CO)]^2 = k_2.(CO).[L - (Pt-O) - (Pt-CO)] \tag{1.149}$$

De donde

$$(Pt) = L - (Pt-O) - (Pt-CO) = \frac{k_2 (CO)}{2 k_1 (O_2)} \tag{1.150}$$

La velocidad de reacción será:



$$r = \rho_2 = k_2 (CO) (Pt) = \frac{k_2^2 (CO)^2}{2 k_1 (O_2)} \quad (1.151)$$

Analizando esta expresión observamos que existen otros dos estados estacionarios donde la velocidad de reacción no es cero. $r \neq 0$.

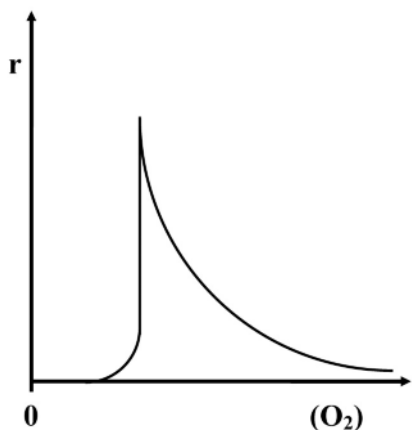


Figura 1.1(a) : $(CO) = \text{constante}$

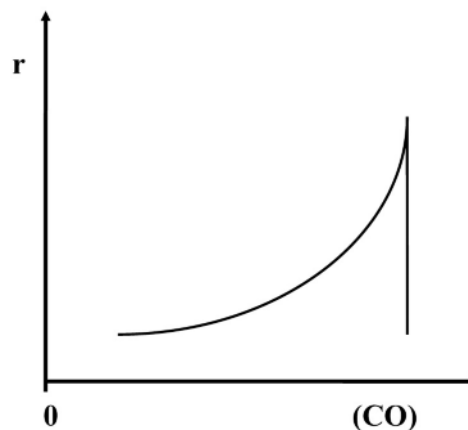


Figura 1.1(b) : $(O_2) = \text{constante}$

Veamos, si iniciamos la experimentación con una concentración fija de (CO) y comenzamos a agregar O_2 , la velocidad de reacción será cero inicialmente (el CO cubre toda la superficie) hasta que en un dado momento (cuando algo de O_2 accede a la superficie del catalizador) la velocidad de reacción toma un valor muy alto, dado por la expresión (1.151). Debido a la baja concentración de (O_2) .

Incrementando la concentración de (O_2) la velocidad de reacción disminuirá inversamente proporcional a la concentración de (O_2) ; tal como lo indica la figura 1.1(a).

Si comenzamos con una dada concentración de (O_2) y agregamos CO, la velocidad se incrementara con el cuadrado de (CO) hasta que el CO sature la superficie de catalizador situación a la cual la velocidad de reacción caerá a cero. Figura 1.1(b).

Esto muestra que un simple mecanismo no lineal se caracteriza por un comportamiento dinámico complejo.

1.11 Consistencia Termodinámica de las Expresiones Cinéticas

La velocidad de una reacción química, de acuerdo al principio de reversibilidad microscópica debe ser:

$$r = r_d - r_i = r_d \left[1 - \left(\frac{r_i}{r_d} \right) \right] \quad (1.152)$$

Siendo r_d y r_i la velocidad de la reacción directa e inversa respectivamente, las que cumplen con las siguientes restricciones:

$$r_d \geq 0 \quad r_i \geq 0 \quad (1.153)$$

r_d y r_i , serán igual a cero solo a la temperatura del cero absoluto. Por lo tanto:

$$\left(\frac{r_i}{r_d} \right) = \varphi > 0 \quad (1.154)$$

Si consideramos la reacción:



$$\sum_i \alpha_i \cdot S_i = 0 \quad (1.155)$$

La expresión cinética más general, tipo ley de acción de masas que podemos proponer es:

$$r = \frac{\left[k \prod_i (S_i)^{\beta_i} - k' \prod_i (S_i)^{\gamma_i} \right]}{\left[1 + \sum_i K_i (S_i) \right]^\delta} \quad (1.156)$$

Donde β_i y γ_i son los coeficientes a que está elevada la concentración de la sustancia i en la reacción directa e inversa respectivamente.

Operando con la ecuación (1.156), obtenemos:

$$r = k \prod_i (S_i)^{\beta_i} \frac{\left[1 - \left(\frac{k'}{k} \right) \prod_i (S_i)^{(\gamma_i - \beta_i)} \right]}{\left[1 + \sum_i K_i (S_i) \right]^\delta} \quad (1.157)$$

Siendo:

$$r_d = \frac{k \prod_i (S_i)^{\beta_i}}{\left[1 + \sum_i K_i (S_i) \right]^\delta} \quad (1.158)$$

y $K = k/k'$ la constante de equilibrio.

La ecuación (1.157) resulta:

$$r = r_d \left[1 - \left(\frac{1}{K} \right) \prod_i (S_i)^{(\gamma_i - \beta_i)} \right] \quad (1.159)$$

Cuando se alcanza el equilibrio debe ser:

$$r = 0 \quad \text{y} \quad (S_i) = (S_i)_{eq.}$$

Resultado alcanzado solo si:

$$1 - \left(\frac{1}{K} \right) \prod_i (S_i)_{eq}^{(\gamma_i - \beta_i)} = 0 \quad (1.160)$$

de donde:

$$K = \prod_i (S_i)_{eq}^{(\gamma_i - \beta_i)} \quad (1.161)$$

Por otra parte y considerando la estequiometría de la reacción; ecuación (1.155), y la arbitrariedad estequiométrica "p", la constante de equilibrio será:

$$K = \prod_i (S_i)_{eq}^{p \alpha_i} \quad (1.162)$$



Comparando las ecuaciones (1.161) y (1.162) vemos que debe cumplirse que:

$$\gamma_i - \beta_i = p \cdot \alpha_i$$

$$\text{Ó} \quad \left[\frac{(\gamma_i - \beta_i)}{\alpha_i} \right] = p = \text{constante} \quad (1.163)$$

Esta es la relación que debe existir entre los coeficientes estequiométricos y los órdenes de reacción (ley cinética) para que la expresión cinética sea termodinámicamente consistente. Claro está que, además, toda ley cinética debe prever el equilibrio, o sea, $r = 0$, cosa que no siempre se obtiene cuando estudiamos experimentalmente un sistema en condiciones muy alejadas del equilibrio. Además teniendo en cuenta la ecuación (1.157), observamos que como:

$$k \prod_i (S_i)^{\beta_i} > 0 \quad (1.164)$$

Cuando la reacción ocurre, $r > 0$, y por lo tanto:

$$\left[1 - \left(\frac{1}{K} \right) \prod_i (S_i)^{(\gamma_i - \beta_i)} \right] > 0 \quad (1.165)$$

O sea

$$\left[\left(\frac{1}{K} \right) \prod_i (S_i)^{(\gamma_i - \beta_i)} \right] < 1 \quad (1.166)$$

$$\frac{\prod_i (S_i)^{(\gamma_i - \beta_i)}}{\prod_i (S_i)_{eq}^{(\gamma_i - \beta_i)}} < 1 \quad (1.167)$$

Analizando esta relación para reactivos y para productos, obtenemos las siguientes conclusiones:

Si (S_i) es un reactivo

$$(S_i)_{eq} < (S_i)$$

y teniendo en cuenta que si $p > 0$ será $\gamma_i - \beta_i = \alpha_i p < 0$. Ya que α_i es negativo.

Por lo tanto para los reactivos:

$$\frac{(S_i)^{(\gamma_i - \beta_i)}}{(S_i)_{eq}^{p \alpha_i}} < 1 \quad (1.168)$$

Para los productos:

$$(S_i) < (S_i)_{eq}$$

y además

$$(\gamma_i - \beta_i) = \alpha_i p > 0 \quad \text{si } p > 0. \text{ Ya que } \alpha_i \text{ es positivo.}$$

resulta:



$$\frac{(S_i)^{\nu_i - \beta_i}}{(S_i)_{eq}^{\alpha_i}} < 1 \quad (1.169)$$

Cumpléndose siempre la relación (1.167).

Las alternativas de control para el valor de los parámetros cinéticos planteados en los puntos 1.8 y 1.9, también contribuyen al estudio en la consistencia termodinámica de una expresión cinética.

Sin embargo es importante aclarar lo siguiente:

Si consideramos las reacciones:



donde indicamos los cambios de energía libre de cada una de ellas.

Se conoce que si se mezcla oxígeno e hidrógeno a temperatura ambiente, éstos prácticamente no reaccionan aún observando el alto valor de $(- \Delta G)$, que indica que la mezcla es termodinámicamente muy inestable. Por el contrario si se mezcla óxido de nitrógeno con oxígeno, éstos reaccionan inmediatamente para dar bióxido de nitrógeno aunque el cambio de energía libre no es tan grande como el de la reacción anterior.

Este ejemplo puntualiza claramente que las magnitudes termodinámicas que se aplican al equilibrio químico y que definen "hasta donde" una reacción procederá, no deben confundirse con los parámetros cinéticos los que definen "la velocidad" con que se producirá la reacción.

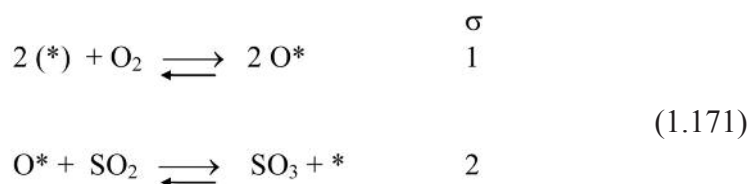
1.12 Dependencia de la Cinética con la Concentración Total de Sitios Activos (L)

Tal como lo habíamos planteado en el tema 1.7.1, frecuentemente, para un rango restringido de condiciones experimentales, puede suponerse que una de las etapas de la secuencia catalítica es determinante y por ende que el resto de las etapas están en quasi-equilibrio. La simplificación más importante que genera esta hipótesis se puede observar en el caso de mecanismos donde las etapas elementales son de orden mayor que uno con respecto a los intermediarios.

Consideremos, por ejemplo, la reacción:



que se lleva a cabo a través de los centros activos (O^*) y $(^*)$ según:





Los números estequiométricos (σ) que le corresponden a cada etapa son (uno) y (dos), respectivamente.

Teniendo en cuenta la definición de velocidad de reacción y producción de un dado componente, según la reacción global y el mecanismo (1.24):

$$R_i = \alpha_i r = \sum_j \alpha'_{ij} \rho_j$$

$$R_{O_2} = r = \rho_1 \quad \text{y} \quad R_{SO_2} = -2 r = -\rho_2$$

o sea
$$\rho_1 = \frac{1}{2} \rho_2 \quad (1.172)$$

$$k_1 (*)^2 (O_2) - k_1' (O^*)^2 = \frac{1}{2} k_2 (O^*) (SO_2) - \frac{1}{2} k_2' (*) (SO_3) \quad (1.173)$$

Esta ecuación es cuadrática, y junto con la ecuación de balance de sitios activos:

$$(L) = (*) + (O^*)$$

nos permite obtener la expresión cinética. En este caso, no será simple obtener la solución como en los casos donde los intermediarios actúan con coeficientes estequiométrico unitarios. Pero si suponemos que la primera etapa es la controlante, la segunda estará en quasi-equilibrio por lo tanto:

$$K_2 = \frac{(SO_3) (*)}{(O^*) (SO_2)} \quad \text{y} \quad (O^*) = \frac{(SO_3) (*)}{(SO_2) K_2} \quad (1.174)$$

Dado que:
$$(L) = (*) + (O^*)$$

Obtenemos:
$$(*) = \frac{(L)}{1 + \left[\frac{(SO_3)}{(SO_2)} \right] \left(\frac{1}{K_2} \right)}$$

y
$$(O^*) = (L) \frac{\left[\frac{(SO_3)}{(SO_2)} \right] \left(\frac{1}{K_2} \right)}{1 + \left[\frac{(SO_3)}{(SO_2)} \right] \left(\frac{1}{K_2} \right)} \quad (1.175)$$

Como:
$$r = \rho_1 = k_1 (*)^2 (O_2) - k_1' (O^*)^2 \quad (1.176)$$

$$r = \frac{(L)^2 k_1 (O_2)}{\left[1 + \left[\frac{(SO_3)}{(SO_2)} \right] \left(\frac{1}{K_2} \right) \right]^2} - (L)^2 k_1' \frac{\left[\frac{(SO_3)}{(SO_2)} \right]^2 \left(\frac{1}{K_2} \right)^2}{\left[1 + \left[\frac{(SO_3)}{(SO_2)} \right] \left(\frac{1}{K_2} \right) \right]^2} \quad (1.177)$$



Este resultado indica que la velocidad de reacción debe ser proporcional al cuadrado de la concentración total de sitios activos en la superficie. Esto resulta así porque se aplicó literalmente la teoría de las velocidades absolutas a la etapa uno, lo cual no es correcto, ya que una molécula de oxígeno no requiere dos sitios cualquiera para adsorberse y disociarse, estos deben ser vecinos (pares de sitios). Si cada sitio está rodeado de z sitios (número de coordinación), como viene determinado por la estructura del sólido; la velocidad de adsorción y disociación de oxígeno, ρ_1^+ , debe ser proporcional a:

(a) A la concentración de oxígeno,

(b) A la concentración de sitios libres (*), y

(c) A la fracción de sitios libres que rodean a un sitio libre o sea: $(1/2)z(1 - \theta)$; donde θ es la fracción de sitios ocupados, siendo:

$$(1 - \theta) = \frac{(*)}{(*) + (O^*)} = \frac{(*)}{(L)} \quad (1.178)$$

El factor $(1/2)$ se introduce debido a que los sitios vecinos son indistinguibles y evitar contar dos veces el mismo sitio.

Por lo tanto tenemos:

$$\rho_1^+ = \left(\frac{1}{2}\right)z k_1 (O_2) (*) \frac{(*)}{(L)} \quad (1.179)$$

En forma similar:

$$\rho_1^- = \left(\frac{1}{2}\right)z k_1' (O^*) \frac{(O^*)}{(L)} \quad (1.180)$$

Por lo tanto $(L)^2$ en la ecuación (1.177) debe ser reemplazado por (L) .

De todas maneras, $(1/2)z k_1 = k_1^o$ o $(1/2)z k_1' = k_1'^o$ son constantes, y serán absorbido por las respectivas constantes cinéticas. Lo importante es que en cualquier situación siempre la velocidad de reacción será directamente proporcional a la concentración total de catalizador.

$$r = \frac{(L) k_1^o (O_2)}{\left[1 + \left[\frac{(SO_3)}{(SO_2)}\right] \left(\frac{1}{K_2}\right)\right]^2} - (L) k_1'^o \frac{\left[\frac{(SO_3)}{(SO_2)}\right]^2 \left(\frac{1}{K_2}\right)^2}{\left[1 + \left[\frac{(SO_3)}{(SO_2)}\right] \left(\frac{1}{K_2}\right)\right]^2}$$

Es interesante hacer notar que el denominador de la expresión cinética va elevado a un número igual al número de sitios (o intermediarios) que toman parte en la etapa controlante. Como en este caso son dos sitios que intervienen en la etapa controlante, el denominador en la ecuación anterior o la (1.177), están elevados al cuadrado.

1.13 Expresión de la velocidad de reacción para superficies no uniformes

La consideración de superficies no uniformes es un tópico de tratamiento especial en catálisis de contacto (heterogénea). Esto es debido a que si bien se avanzó mucho en la química de superficies, es relativamente poco lo que se conoce hoy en día acerca de los sitios activos sobre la superficie del sólido y menor aún como estos actúan. Todo esto agravado por la dificultad en la parte experimental, donde es difícil



reproducir idénticas tandas de catalizadores, aún bajo estrictas reglas de preparación.

Trazas de impurezas que se acumulan en la superficie, cambio en la estructura y textura del sólido antes de utilizarlo y durante la reacción hacen que la experimentación en este campo sea particularmente difícil y compleja.

Hasta el momento supusimos en los temas anteriores que los centros activos de un dado catalizador tienen iguales propiedades termodinámicas y cinéticas. Si esto no sucede se nos plantea el problema de no-uniformidad. Los centros más activos adsorberán con mayor fuerza al reactivo generando un cambio entálpico mayor, para ir disminuyendo a medida que los sitios activos tengan menor actividad. Tal variación puede servir como una buena definición técnica de la uniformidad o no de los sitios activos. Este calor de formación varía con el grado de cubrimiento disminuyendo a medida que este aumenta. Las formas de variación más comúnmente encontradas o supuestas son las indicadas en la figura 1.2.

La línea (1) representa el caso de calor de adsorción constante (superficie uniforme; Langmuiriana).

La (2) es variación lineal del calor de adsorción con la fracción de superficie cubierta (superficie uniformemente no uniforme).

La (3) descenso logarítmico del calor de adsorción y la (4) forma que comúnmente varía el calor de adsorción con el grado de cubrimiento.

Estas curvas corresponden a las siguientes isotermas de adsorción; donde v es el volumen adsorbido y v_m es el volumen necesario para formar la monocapa.

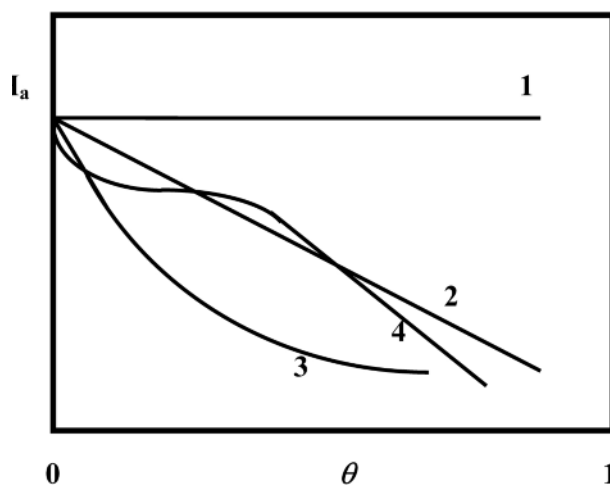


Figura 1.2: Diferentes formas de variación del calor de adsorción con el grado de cubrimiento.

La línea (1) (uniforme), isoterma de adsorción de Langmuir (para adsorción física y química).

$$\theta = \frac{v}{v_m} = \frac{K P}{1 + K P} \quad (1.181)$$

La línea (2) (uniformemente no uniforme): isoterma de adsorción de Temkin (para adsorción química).

$$\frac{v}{v_m} = \alpha \ln C^\circ P \quad (1.182)$$

La línea (3) (variación logarítmica): isoterma de adsorción de Freundlich, para adsorción física y química.

$$\frac{v}{v_m} = \left(\frac{k}{v_m} \right) P^{\frac{1}{n}} \quad \text{con } n > 1 \quad (1.183)$$



De manera que si se determina como varía $(v / v_m) = \theta$ con la presión P, podemos indicar cual es la isoterma que mejor ajusta. De una simple observación de la figura anterior puede concluirse que en la mayoría de los casos, la isoterma que mejor representa a los datos experimentales es la isoterma de Temkin.

1.13.1 Isooterma de Adsorción de Temkin

En el caso de superficies catalíticas no uniformes, la denominada superficie uniformemente no uniforme, considera que el calor diferencial de absorción (q) varía linealmente con el grado de cubrimiento θ según:

$$q = q_0 (1 - \alpha\theta) \quad (1.184)$$

Donde α es una constante y q_0 , el calor diferencial de adsorción a $\theta = 0$ o sea el calor inicial de adsorción.

Teniendo en cuenta la isoterma de adsorción de Langmuir:

$$\theta = \frac{K P}{1 + K P} \quad (1.185)$$

siendo

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_{ad}}{R T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_{ad}}{R T}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_{ad}}{R}\right) \quad (1.186)$$

$$K = \exp\left(\frac{q}{R T}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_{ad}}{R}\right)$$

$$K = A \exp(q/RT) \quad \text{donde } A = \exp(\Delta S_{ad}/R) \quad \text{y} \quad q = -\Delta H_{ad}$$

Introduciendo la ecuación (1.184) en la (1.185), y considerando la ecuación (1.186), obtenemos:

$$\theta = \frac{A \exp\left[\left(\frac{q_0}{R T}\right)(1 - \alpha\theta)\right] P_A}{1 + A \exp\left[\left(\frac{q_0}{R T}\right)(1 - \alpha\theta)\right] P_A} \quad (1.187)$$

$$\theta + \theta A \exp\left[\left(\frac{q_0}{R T}\right)(1 - \alpha\theta)\right] P_A = A \exp\left[\left(\frac{q_0}{R T}\right)(1 - \alpha\theta)\right] P_A \quad (1.188)$$

$$\theta = A \exp\left[\left(\frac{q_0}{R T}\right)(1 - \alpha\theta)\right] P_A (1 - \theta) \quad (1.189)$$

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = A \exp\left[\left(\frac{q_0}{R T}\right)(1 - \alpha\theta)\right] P_A \quad (1.190)$$

$$\ln\left[\frac{\theta}{1 - \theta}\right] = \ln(A P_A) + \left(\frac{q_0}{R T}\right) - \left(\frac{q_0 \alpha \theta}{R T}\right) \quad (1.191)$$

En el rango de adsorción no muy lejos de: $\theta = 1/2$, la variación de $\ln [\theta/(1 - \theta)]$ con θ puede despreciarse, y la ecuación (1.191) nos dará:



$$\theta = \left(\frac{RT}{q_o \alpha} \right) \ln \left[A P_A \exp \left(\frac{q_o}{RT} \right) \right] \quad (1.192)$$

o bien como suele encontrársela:

$$\theta = \left(\frac{1}{f} \right) \ln(a_o P_A) \quad (1.193)$$

con

$$f = \frac{\alpha q_o}{RT} \quad (1.194)$$

y

$$a_o = A \exp \left(\frac{q_o}{RT} \right) \quad (1.195)$$

La ecuación (1.193) representa a la isoterma de adsorción de Temkin.

1.13.2 Isoterma Freundlich

Supone que para sitios de igual actividad (idéntico valor de ΔH_{ad}) es válida la isoterma de adsorción de Langmuir es decir:

$$\theta_i = \frac{K_i P}{1 + K_i P} \quad (1.196)$$

siendo K_i la constante de equilibrio de adsorción correspondiente a sitios con:

$$- \Delta H_{ad} = q_i$$

$$\theta_i = \frac{A \exp \left[\frac{q_i}{RT} \right] P}{\left[1 + A \exp \left[\frac{q_i}{RT} \right] P \right]} \quad (1.197)$$

Si N_i son los sitios de la clase i , la fracción de superficie cubierta θ , será:

$$\theta = \frac{\sum_i \theta N_i}{\sum_i N_i} \quad \text{donde} \quad \sum_i N_i = N = N(q)$$

Substituyendo las sumatorias por integrales obtenemos:

$$\theta = \frac{\int_0^{\infty} \left[N(q) P A \exp \left(\frac{q}{RT} \right) / \left[1 + P A \exp \left(\frac{q}{RT} \right) \right] \right] dq}{\int_0^{\infty} N(q) dq} \quad (1.198)$$

Introduciendo la crucial suposición de Zeldowitch, que estipula que:

$$N(q) = a \exp \left(- \frac{q}{q_o} \right) \quad (1.199)$$

Que reemplazada en (1.183) y para pequeños valores de θ se obtiene:



$$\ln \theta = \left(\frac{RT}{q_o} \right) \ln P + C \quad (1.200)$$

Que podemos transformar en:

$$\theta = k P^{1/n} \quad (1.201)$$

Con:

$$k = \exp(C)$$

y

$$n = \frac{q_o}{RT}$$

La ecuación (1.201) es la representación de la isoterma de adsorción de Freundlich.

Por lo tanto la ecuación de Freundlich, no es una ecuación que representa a la ecuación de Langmuir a valores intermedios de θ , sino que proviene de una deducción que considera que el calor de adsorción decrece logarítmicamente con el grado de cubrimiento. De todas maneras esta ecuación predice que θ aumentará constantemente con la presión P , indefinidamente, por ello es que es válida solo para $\theta \rightarrow 0$, suposición necesaria para resolver la integral anterior.

Basándose en las isotermas de Freundlich y en la de Temkin, Boudart dedujo la expresión cinética para la reacción:



que se lleva a cabo en dos etapas sobre una superficie no-uniforme:



Aplicando la hipótesis de estado estacionario para los intermediarios y utilizando el método de Christiansen obtenemos la expresión cinética para superficies uniformes:

$$r = (L) \frac{k_1 k_2 (A_1)(A_2) - k_1' k_2' (B_1)(B_2)}{k_1 (A_1) + k_2' (B_2) + k_2 (A_2) + k_1' (B_1)} \quad (1.204)$$

Si suponemos que los sitios no son ni termodinámica, y por ende, ni cinéticamente idénticos, pero que no existen interacciones entre las especies adsorbidas; la expresión (1.204) seguirá siendo válida pero para un número infinitesimal de sitios por unidad de superficie (dS'). De manera que la velocidad en toda la superficie será ahora:

$$r = \int \frac{k_1 k_2 (A_1)(A_2) - k_1' k_2' (B_1)(B_2)}{k_1 (A_1) + k_1' (B_1) + k_2 (A_2) + k_2' (B_2)} dS' \quad (1.205)$$

con la condición de que:

$$\int dS' = (L) \quad \text{o} \quad \int dS = I \quad \text{con} \quad S = S'/(L)$$

Lógicamente necesitamos saber como varían los sitios con alguna propiedad representativa que nos dé la distribución de sitios de distinta actividad. Esta función es:



$$dS = a \exp\left(-\frac{\gamma A^\circ}{RT}\right) d\left(\frac{A^\circ}{RT}\right) \quad (1.206)$$

Siendo A° , la afinidad estándar del proceso en la dirección de la adsorción. Por lo tanto dS es el número de sitios que tienen afinidad entre (A°) y $(A^\circ + dA^\circ)$. Puede demostrarse que γ es el exponente de la isoterma de adsorción de Freundlich:

$$\theta = k P^\gamma \quad \text{siendo} \quad \gamma = 1/n \quad (1.207)$$

Integrando la expresión (1.205) con ayuda de la (1.206) y otras relaciones termodinámicas se obtuvo la expresión cinética para la reacción llevada a cabo sobre una superficie no-uniforme:

$$r = b \frac{k_1^\circ k_2^\circ (A_1)(A_2) - k_1^{\prime\circ} k_2^{\prime\circ} (B_1)(B_2)}{\left[k_1^\circ (A_1) + k_2^{\prime\circ} (B_2)\right]^m + \left[k_2^\circ (A_2) + k_1^{\prime\circ} (B_1)\right]^{1-m}} \quad (1.208)$$

con $b = k \cdot (L)$

Donde la constante “ m ”, varía según se adopte la isoterma de adsorción de Freundlich o Temkin para la variación del calor de adsorción con el cubrimiento. De todas formas es una constante a determinar experimentalmente.

Comparando la ecuación (1.208) con la (1.204), vemos que no son fáciles de distinguir una de otra, más aún considerando que tienen el mismo numerador y los denominadores contienen los mismos términos. Además si se realizan hipótesis simplificantes como la de etapa controlante o la existencia de un **ima**, la semejanza será aún mayor; por ello casi siempre con una expresión cinética considerando superficie uniforme, se puede correlacionar bien los datos experimentales.

Otra de las razones del porque, en general, las expresiones cinéticas considerando superficie uniforme correlacionan bastante bien los resultados experimentales es considerando que cuando existe un **ima**, este cubre completamente la superficie activa (quimisorción corrosiva) uniformando la superficie expuesta.

Otra forma de encarar el estudio de la cinética de reacciones catalíticas sobre superficies no uniformes es a través de la concepción de Poppi (1980). Según este nuevo procedimiento en vez de considerar una distribución de actividad para los sitios activos, como vimos anteriormente, puede explicarse mediante un continuo de especies y transformaciones en equilibrio. Es decir, por ejemplo, la adsorción (reacción) de un adsorbato con los sitios generara un continuo de especies (diferentes diferencialmente) y por consiguiente un continuo de transformaciones (reacciones) que la generan. El equivalente del tratamiento anterior (físico) pero desde el punto de vista químico. Lamentablemente su aplicación y desarrollo aun no fue concluido.

1.14 Actividad y Selectividad

En catálisis se plantean dos problemas básicos que deben dar contestación a las siguientes preguntas:

Si una dada reacción se estudia con diferentes catalizadores, tales como una serie de metales diferentes o un metal u óxido tratado de varias maneras o una serie de catalizadores con contenido creciente del promotor: ¿Cómo variará la velocidad de reacción con respecto a cada catalizador?.

Esto es lo que se define como **la actividad** de un catalizador con respecto a una reacción.



Estas diferencias de actividad son fáciles de medir pues varían en general en varios órdenes de magnitud y por lo tanto son fáciles de determinar experimentalmente. Una forma conveniente de expresar la velocidad de reacción, que nos permite una buena comparación de actividad es aquella definida como el número de moléculas que han reaccionado por unidad de sitio activo (átomo superficial del metal cuando se utilizan catalizadores metálicos) y por unidad de tiempo, o sea dimensionalmente tiempo⁻¹ (s⁻¹ por ejemplo) o bien por unidad de área del catalizador y no por unidad de masa o volumen de catalizador.

Cuando un dado catalizador es utilizado para estudiar una serie de reacciones similares (por ejemplo deshidratación de alcoholes primarios): ¿Cómo varían las velocidades de cada reacción?

Esta pregunta es a veces más difícil de responder experimentalmente debido que a veces las diferencias son pequeñas. En este caso nos estamos refiriendo a la **selectividad** del catalizador.

En los estudios de actividad se pone más énfasis en el catalizador mientras que en los estudios de selectividad, pone la atención en la reacción catalítica en sí.

1.14.1. Actividad. El Efecto de Compensación

Puede suceder que las expresiones cinéticas sean de diferentes formas para cada reacción (actividad), o con el mismo catalizador para diferentes reacciones (selectividad). En estos casos el parámetro más apropiado para correlacionar los datos de actividad o selectividad es la **temperatura** a la cual la velocidad tiene un cierto valor r_0 .

Esto se debe a que en investigaciones cinéticas en catálisis heterogénea no es conveniente medir velocidades de reacción ni muy altas ni muy bajas, para evitar por un lado las influencias de los fenómenos de transporte inter e intraparticulares (altos valores de r_0), o excesivo error experimental (bajos valores de r_0) por el otro, respectivamente.

Si la expresión cinética permanece invariable de catalizador a catalizador o de reacción, es posible hacer las comparaciones, comparando las constantes específicas de velocidad de reacción (expresiones cinética tipo ley de acción de masas).

Esta constante depende de la temperatura según la ley de Arrhenius:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.209)$$

y surge inmediatamente la pregunta : ¿Las diferencias de actividad o selectividad se deben a cambios en la energía de activación (E), en el factor pre-exponencial (A) o en ambos simultáneamente.

Se comprobó experimentalmente que los tres casos son factibles:

Caso 1) $A = \text{constante}; E = \text{variable}$

En el trabajo publicado en 1952 por Kemball, presenta una serie de datos de energías de activación y constantes cinéticas para la reacción de intercambio de hidrógeno con deuterio en amoníaco. A partir de estos datos es posible construir el gráfico (figura 1.3) donde, claramente, queda reflejado la dependencia de la constante cinética con la temperatura a través del factor pre-exponencial y la energía de activación.



Metal	E(kcal/gmol)
Pt	5,2
Rn	6,7
Pd	8,5
Ni	9,3
Fe	12,5
Cu	13,4
Ag	14,1

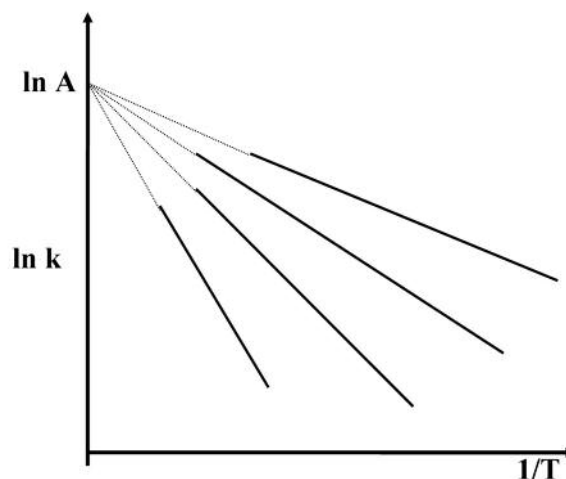


Figura 1.3.

Caso 2) E = cte. y A = variable

Constante de velocidad a 273 K para la hidrogenación de etileno (O. Beeck, 1950).
E = constante = 10,7 kcal/gmol)

ln k	Metal
4.00	Rh
3.20	Pd
2.36	Pt
1.25	Ni
1.00	Fe
0	W
-0.23	Cr

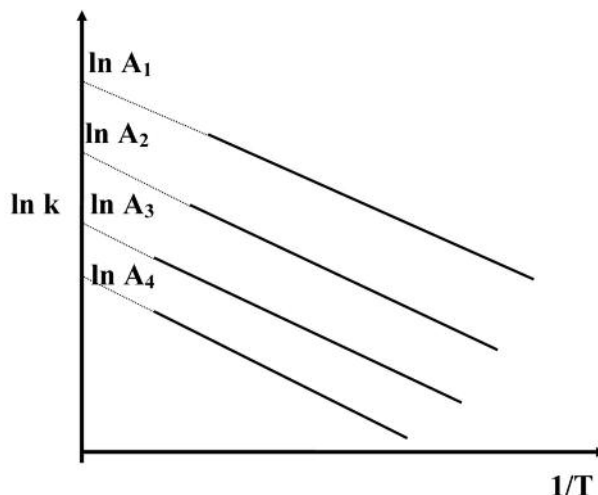


Figura 1.4.

Caso 3) Relación de compensación entre A y E.

Se ha encontrado que para muchos casos existe la siguiente **relación de compensación** entre A y E, según la ecuación:

$$\ln A = b E + C \quad (1.210)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (1.209)

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (1.211)$$

Reemplazando en esta ecuación, **ln A**, por lo indicado en ecuación (1.210), obtenemos:

$$\ln k = C - E \left[\left(\frac{1}{RT} \right) - b \right] \quad (1.212)$$



Si establecemos la siguiente relación para la constante b :

$$b = \frac{1}{R \Theta}$$

Entonces:

$$\ln k = C - \left(\frac{E}{R}\right) \left[\left(\frac{1}{T}\right) - \left(\frac{1}{\Theta}\right) \right] \quad (1.213)$$

$$k = A' \exp \left\{ - \left(\frac{E}{R}\right) \left[\left(\frac{1}{T}\right) - \left(\frac{1}{\Theta}\right) \right] \right\} \quad (1.214)$$

A la ecuación (1.210), también podemos escribirla como:

$$A = A' \exp \left(\frac{E}{R \Theta} \right) \quad (1.215)$$

Donde

$$C = \ln A'$$

Θ es la denominada temperatura isocinética, también conocida como la regla THETA. Como vemos en la ecuación (1.216), en este caso, cuando la temperatura es igual a Θ (la temperatura isocinética):

$$k = A' \quad (1.216)$$

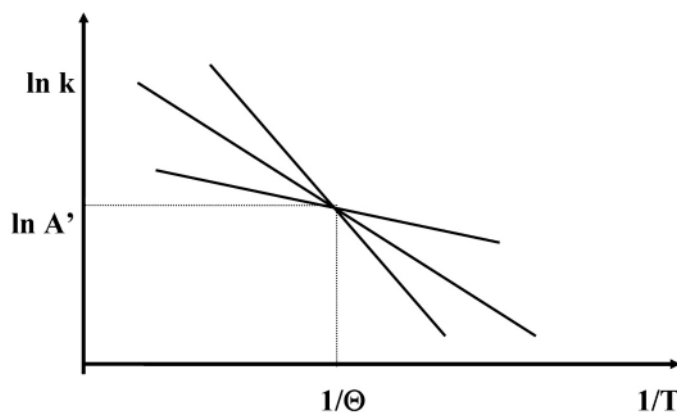


Figura 1.5

La reacción llevada a cabo sobre diferentes catalizadores tiene la misma constante cinética, aunque tengan distintas energías de activación, tal como se ejemplifica en la figura 1.5.

Es interesante hacer notar que en estos casos de compensación cuando nos encontramos a temperaturas superiores a la isocinética:

$$(T > \Theta), (1/T < 1/\Theta)$$

Los catalizadores sobre cuya superficie la reacción tiene mayor energía de activación tienen, a una dada temperatura, mayor velocidad de reacción.

A temperaturas inferiores a la isocinética:



$$(T < \Theta), \text{ es decir, } (1/T > 1/\Theta)$$

A mayor energía de activación menor velocidad de reacción, a una dada temperatura, situación que es lo que comúnmente se observa en la práctica.

En la figura 1.6 se muestran los datos del logaritmo decimal del factor pre-exponencial A , de la constante cinética de la reacción de intercambio entre metano y deuterio sobre diferentes catalizadores de metales de transición (Boudart, 1961), y los correspondientes valores de las energías de activación. En esta figura se observa una relación lineal de $\log_{10}(A)$ con la energía de activación E . Resultando este, un claro ejemplo de compensación.

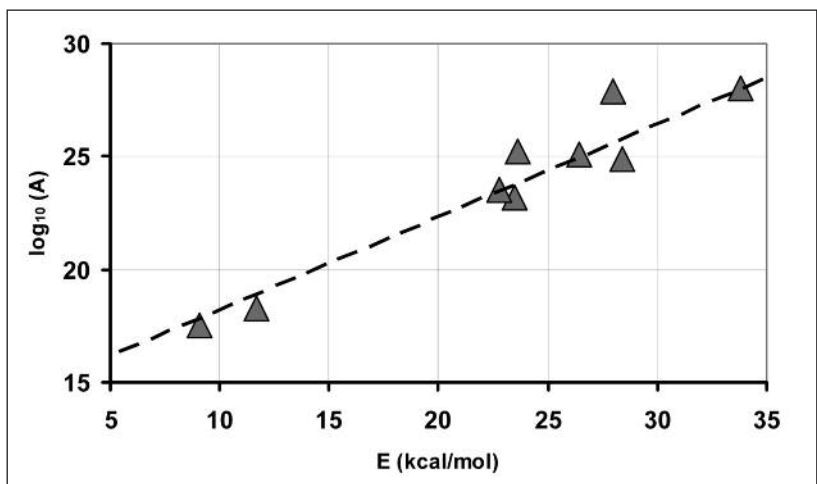


Figura 1.6: Efecto de compensación. Factor pre-exponencial A en $(\text{s}\cdot\text{cm}^2)^{-1}$. Energías de activación E en kcal/mol. Catalizadores de Pt, Pd, Ni, Rh, Ru, W.

1.15 El calor de Adsorción y Actividad Catalítica

1.15.1 El Principio de Sabatier

En cualquier mecanismo catalítico, el catalizador forma primero un compuesto intermediario inestable con uno de los reactivos. Este compuesto intermediario luego reacciona a través de las distintas etapas del mecanismo y al final de la secuencia cerrada, el catalizador es regenerado. Una de las metas de la investigación catalítica es encontrar la estructura y reactividad de los compuestos intermediarios. Los intermediarios o complejos de adsorción tal vez se asemejen por lo menos cualitativamente al compuesto que formaría el reactivo con el sólido catalítico (por ejemplo al adsorberse ácido fórmico sobre Cu, es de suponer que el intermediario se asemeje al formiato de cobre), compuesto que puede ser aislado, preparado y estudiado. Esta idea constituye la hipótesis utilizada por Sabatier en su principio (Ichikawa, S., 1990).

Si tal principio, es más o menos correcto se espera que exista una correlación entre la actividad de una serie de catalizadores, para una dada reacción, y el calor de formación del compuesto semejante al intermediario. En efecto, de acuerdo a la relación empírica de Polanyi:

$$E = E_o - \alpha \cdot q \tag{1.217}$$

Donde q es el calor de reacción considerado positivo para una reacción exotérmica y α un coeficiente

comprendido entre 0 y 1.

Si el calor de formación del compuesto es muy bajo, la barrera energética (E) para la formación del intermediario será alta y la velocidad de reacción será baja, por lo que la etapa controlante de todo el proceso será la etapa de formación de este intermediario. Por otro lado, si el calor de formación del compuesto es demasiado elevado (compuesto intermediario muy estable), la etapa controlante será la etapa de descomposición del intermediario y procederá a velocidad muy baja debido a su alta energía de activación (Relación de Polanyi, figura 1.7). Por lo tanto se espera que la velocidad de reacción deba incrementarse con el aumento del calor de formación del intermediario, pasar por un máximo y luego decrecer nuevamente a medida que el calor de formación se hace muy grande.

Un ejemplo típico de aplicación del principio de Sabatier es la reacción de descomposición del ácido fórmico sobre varios catalizadores (Rootsaert, y Sachtler; 1960). Dado que las expresiones cinéticas son distintas para diferentes catalizadores se utiliza la temperatura como parámetro de comparación (temperatura para alcanzar la misma velocidad de reacción).

En este caso se utilizó el calor de formación del compuesto (formiato) correspondiente, como una medida del calor de formación del intermediario. Claro que es preferible usar el calor de formación del compuesto superficial o sea el calor de adsorción.

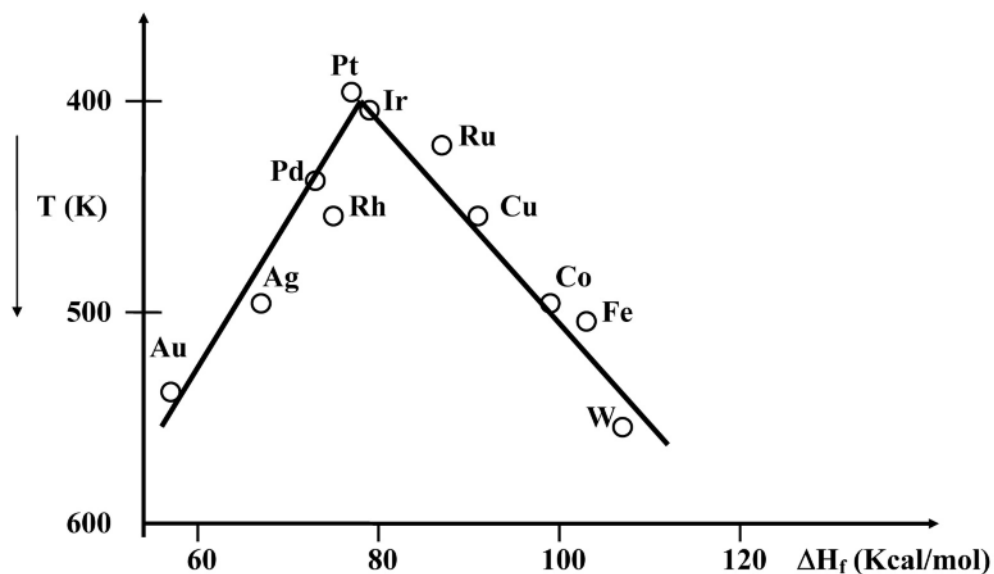


Figura 1.7

Ichikawa (1990), publicó un interesante artículo referido al principio de Sabatier. En el presenta los valores de la velocidad de reacción de descomposición de amoníaco, sobre diferentes catalizadores metálicos, en función del parámetro α de la ecuación (1.217). Datos que siguen la típica curva volcán del principio de Sabatier (figura 1.8).

De esto se deduce que una buena técnica para seleccionar el catalizador más conveniente para una dada reacción sería determinar los calores de adsorción del o los reactivos que se adsorben en los distintos catalizadores, y en función de ello determinar los que tengan un calor de adsorción intermedio entre los altos y bajos valores.

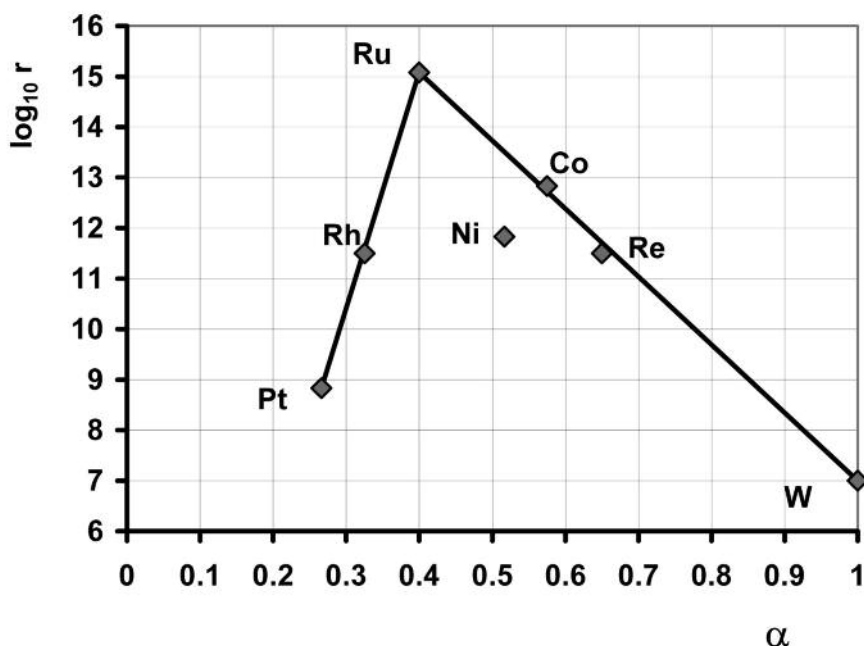


Figura 1.8.

Por ejemplo, si se determina el calor de adsorción para elementos de los distintos grupos periódicos (calor de adsorción de hidrógeno para reacciones de hidrogenación o deshidrogenación), se obtendrán curvas como lo muestra la figura 1.9:

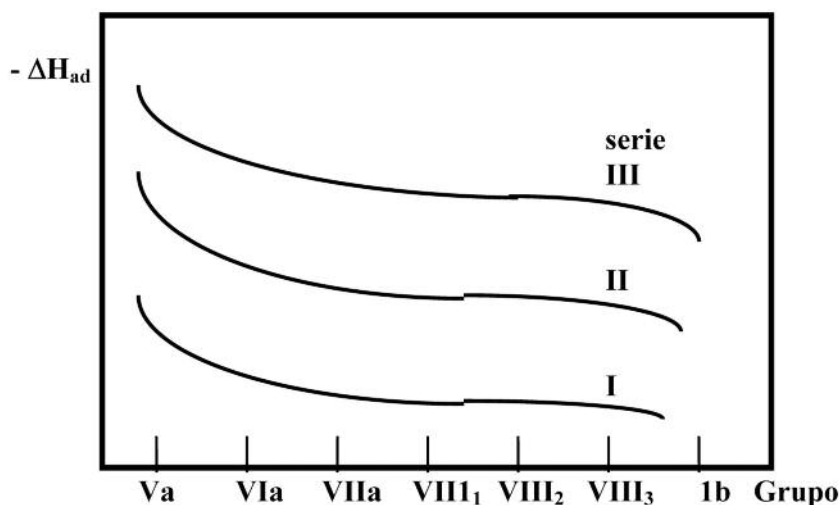


Figura 1.9

Es muy probable que si la curva de calor de adsorción es de esa naturaleza, los metales de los grupos VIIa, VIII₁ y VIII₂ y tal vez el VIII₃, tengan las actividades más altas para el proceso. En la misma figura se indican como varían el calor de adsorción con las series. También en función de ello podemos determinar que serie y que grupo puede ser el más conveniente. En general el tipo de curva de actividad (valor de la constante cinética a una dada temperatura) versus grupo periódico que se observa, es de la forma que se indica en la figura 1.10, para el caso de la hidrogenación de etileno.

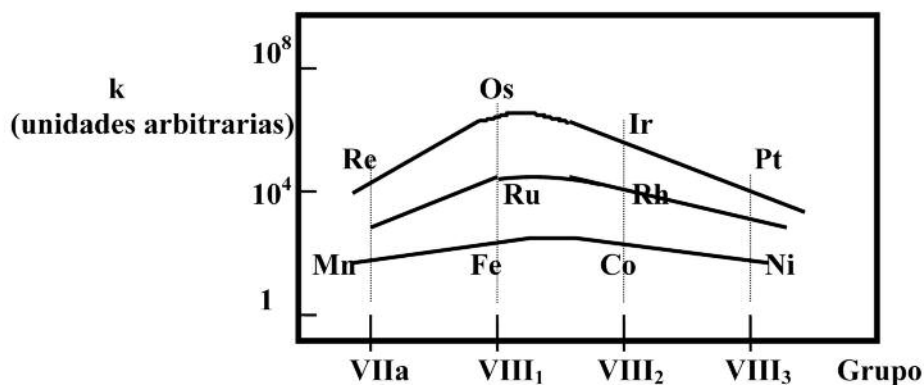


Figura 1.10

Como vemos puede haber hasta ocho órdenes de magnitud de diferencia en actividad, pero es muy útil el trabajo previo de selección por adsorción del reactivo sobre el catalizador.

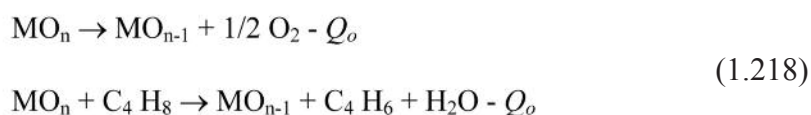
1.16 Óxidos Catalíticos

En el caso de la acción catalítica de los óxidos, en oxidaciones u oxidehidrogenaciones de hidrocarburos, Mars y Van Krevelen (Vannice, 2007), concluyen que las reacciones tienen lugar en dos etapas:

- (1) una reacción entre el óxido y el hidrocarburo en el cual el hidrocarburo es oxidado y el óxido reducido y
- (2) una reacción entre el óxido reducido con oxígeno para llevarlo a su estado inicial de oxidación.

La especie directamente responsable de la oxidación es el ion O^{2-} de la superficie del óxido catalítico. Sobre la base de este mecanismo, Sachtler y de Boer, postulan que para determinar la actividad y selectividad de un óxido catalítico es fundamental determinar la tendencia de un óxido a ceder su oxígeno.

Si un óxido es fácilmente reducible, en otras palabras, si la energía libre de disociación en O^{2-} , es pequeña, entonces el oxígeno puede ser cedido fácilmente a una molécula proveniente de la fase gaseosa y el catalizador será muy activo pero poco selectivo (oxidación total del compuesto). Por otro lado, si es difícil de disociar porque la unión metal oxígeno es fuerte entonces el óxido tendrá una baja actividad catalítica pero alta selectividad. En el rango intermedio, el óxido será moderadamente activo y bastante selectivo. Así se obtuvieron curvas de actividad versus calor de la reacción Q_o , definido como:



La actividad disminuye constantemente con el aumento de Q_o , como puede observarse en los datos correspondientes a la reacción de oxidación de buteno en un reactor pulso.

Como vemos en la figura 1.12, para obtener una conversión de salida del 50% es necesario aumentar constantemente la temperatura a medida que crece Q_o (mayor fuerza en la unión metal-oxígeno).

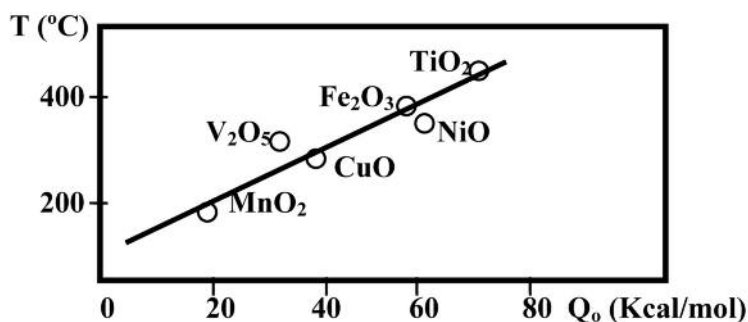


Figura 1.11

También se observa un máximo en la curva de selectividad a butadieno en función del valor de Q_o , o sea la selectividad es máxima cuando la fuerza de unión no es ni muy fuerte ni muy débil, algo similar al calor de adsorción de un reactivo en un catalizador metálico (Principio de Sabatier).

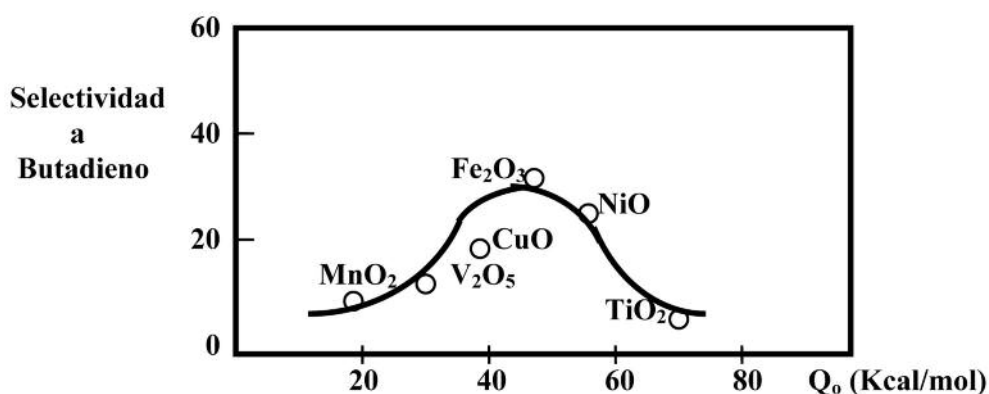


Figura 1.12

Este ejemplo cumple con lo supuesto por Sachtler y de Boer, además los óxidos que generalmente se utilizan para estas reacciones, como Bi₂O₃ y MoO₃, tienen valores de Q_o entre 50 y 60 kcal/mol.

Aplicaciones de este tipo de cinética pueden encontrarse en: Romero *et al.*, 1989; Gonzo y Romero, 1990; Romero *et al.*, 1991. Una buena fuente de información relacionada con correlaciones entre teoría y experimentación en catálisis heterogénea puede encontrarse en el trabajo de Sormorjai y Li (2010).

1.17 Selectividad

Es muy común que en la industria la reacción no pueda llevarse a cabo con una alimentación pura, sino con una mezcla con otros reactivos los cuales puedan reaccionar en serie o en paralelo con un reactivo común sobre el mismo catalizador.

Tal como lo habíamos definido en el punto 1.14, la selectividad hacia la reacción principal debe ser lo más alta posible, para que el catalizador sea lo más efectivo posible.

En la selectividad el tiempo no participa explícitamente, por ello puede ser que un catalizador puede ser muy selectivo pero muy poco activo.

La velocidad de una dada reacción dependerá de la **actividad** que tenga el catalizador sobre el cual se



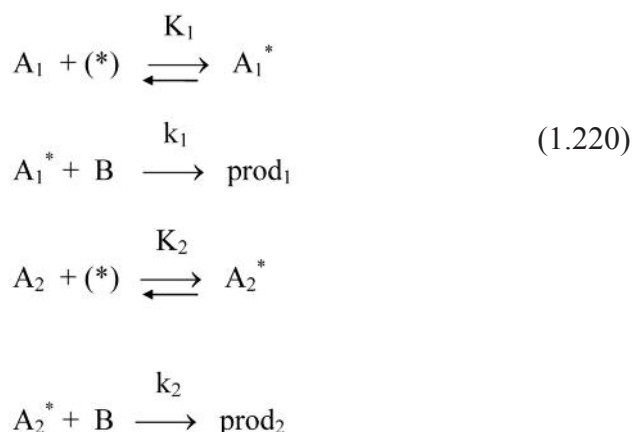
lleva a cabo y de la *disponibilidad* del mismo para el reactivo correspondiente. Sobre la base de estos dos factores es posible definir una serie de selectividades de distintos tipos de acuerdo a como estos factores afecten a las velocidades de reacción.

1.17.1 Selectividad en un Sistema de Reacciones en Paralelo

Consideremos dos reacciones irreversibles en paralelo:



que se llevan a cabo sobre un catalizador según el siguiente mecanismo:



Considerando etapas controlantes las irreversibles, las expresiones de las velocidades de reacción serán:

$$r_1 = \frac{(L)k_1 K_1 (A_1) (B)}{1 + K_1 (A_1) + K_2 (A_2)} \quad (1.221)$$

y

$$r_2 = \frac{(L)k_2 K_2 (A_2) (B)}{1 + K_1 (A_1) + K_2 (A_2)} \quad (1.222)$$

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{k_1 K_1 (A_1)}{k_2 K_2 (A_2)} \quad (1.223)$$

Si las reacciones se llevan a cabo en un sistema cerrado

$$r_1 = -\frac{d(A_1)}{dt} \quad r_2 = -\frac{d(A_2)}{dt}$$

y la ecuación (1.223) puede expresarse como:

$$\frac{d(A_1)}{d(A_2)} = \frac{k_1 K_1 (A_1)}{k_2 K_2 (A_2)} \quad (1.224)$$

Integrando esta expresión entre un tiempo t_0 y un tiempo t , a los que corresponde concentraciones: $(A_1)_0$ y $(A_2)_0$ y $(A_1)_t$ y $(A_2)_t$ respectivamente; obtenemos la selectividad del proceso como:



$$S = \frac{k_1 K_1}{k_2 K_2} = \frac{\ln(A_1)_o - \ln(A_1)_t}{\ln(A_2)_o - \ln(A_2)_t} \quad (1.225)$$

Donde podemos observar que la selectividad es una constante característica del sistema reaccionante (depende solo de la temperatura) y es una relación de productos de constantes cinéticas y de equilibrio de adsorción.

Sobre la base de la ecuación (1.225) y teniendo en cuenta lo definido a través de los dos factores: **actividad** y **disponibilidad**; podemos deducir como afectan estos factores a la velocidad de reacción que es de interés.

La **actividad** está dada por el valor de la constante cinética y la **disponibilidad**, por la constante de equilibrio de adsorción. Esta última, la **disponibilidad**, puede ser afectada por distintas razones.

Observando las ecuaciones (1.221) y (1.222) vemos que existe una competencia por los sitios activos del catalizador por parte de los reactivos A_1 y A_2 , según sus respectivas constantes de equilibrio K_1 y K_2 .

Si $K_1 \gg K_2$, la disponibilidad de los sitios será mucho mayor para el reactivo A_1 que el A_2 , y la selectividad hacia la primera reacción será mayor. A esta selectividad la podríamos denominar por efecto de adsorción competitiva o química.

Por otro lado la **disponibilidad** puede verse afectada por la **accesibilidad** de uno de los reactivos a los sitios activos. La accesibilidad puede verse afectada por el tamaño de poros del catalizador o el tamaño de la pastilla catalítica, reduciendo la difusividad de las moléculas de tal reactivo y por lo tanto la accesibilidad, disminuyendo la disponibilidad del catalizador para ese reactivo. A esta selectividad puede denominarse por efecto difusivo.

La accesibilidad puede verse afectada por problemas estéricos, es decir por la forma y ubicación del centro activo de la molécula. Un ejemplo claro de este problema es el fenómeno que sucede en la oxideshidrogenación de alcoholes sobre ftalocianinas de manganeso. El catalizador de ftalocianina de Mn cristaliza en placas paralelas a distancias de 3,3 angstroms, aproximadamente, tal como lo muestra la figura 1.13, donde está indicado el lugar donde se encuentra el átomo de metal.

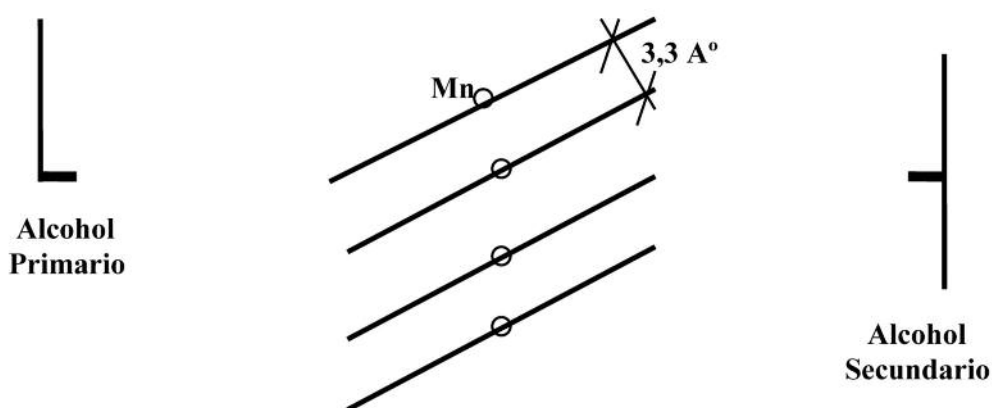


Figura 1.13

Cuando se oxideshidrogenan alcoholes primarios y secundarios se encuentra que la velocidad de deshidrogenación de los primarios es un orden de magnitud (10 veces) mayor que la de los secundarios. Esto debido a que los alcoholes se adsorben en la primera etapa de la reacción sobre el metal de la ftalocianina a



través de su grupo alcoholico. Como en los primarios el grupo está en un extremo de la molécula no existe mayor impedimento para que penetre entre las placas y se adsorba; pero los secundarios tienen su grupo en una zona intermedia de la molécula y por lo tanto resulta mucho más difícil penetrar hasta alcanzar el centro activo del catalizador (Bonini, et al., 1979).

1.17.2 Selectividad en un Sistema de Reacciones en Serie

En el caso anterior se ha visto como las dos reacciones en paralelo se pueden acoplar debido a la competencia de las sustancias A_1 y A_2 al adsorberse sobre el mismo catalizador. En general este acoplamiento es el responsable de afectar la selectividad del proceso. Esto también puede ocurrir cuando las sustancias A_1 y A_2 intervienen en un esquema de reacción en serie:



Si suponemos que A_1 es el (ima) y satura la superficie, mientras que A_2 se adsorbe muy débilmente mientras que A_3 no se adsorbe para nada, las expresiones cinéticas para las reacciones I y II serán:

$$r_1 = \frac{L k_1 K_1 (A_1)}{1 + K_1 (A_1) + K_2 (A_2)} \approx L k_1 \quad (1.227)$$

$$r_2 = \frac{L k_2 K_2 (A_2)}{1 + K_1 (A_1) + K_2 (A_2)} \approx L k_2 \frac{K_2 (A_2)}{K_1 (A_1)} \quad (1.228)$$

La selectividad del proceso vendrá dada por la relación que nos de máximo valor de (A_2) (Selectividad hacia el producto A_2):

$$r_1 - r_2 = \frac{d(A_2)}{dt} = 0 = L k_1 - L k_2 \left[\frac{K_2 (A_2)}{K_1 (A_1)} \right] \quad (1.229)$$

Entonces:

$$S = \frac{(A_2)_{\max}}{(A_1)} = \left(\frac{k_1 K_1}{k_2 K_2} \right) \quad (1.230)$$

que es la selectividad del proceso.

En particular, A_1 puede adsorberse tan fuerte que satura la superficie del catalizador no permitiendo que A_2 se adsorba en absoluto hasta que prácticamente desaparezca todo A_1 del sistema reaccionante. En este caso la selectividad del proceso será la máxima posible, es decir 100 %. Como ejemplo digamos que cuando a un compuesto acetilénico (1-butino) es hidrogenado utilizando paladio como catalizador, la selectividad a buteno es del 99 %. En este caso A_1 es butino, A_2 es buteno y A_3 es butano.

1.18 Modificación de los Catalizadores

1.18.1 Promotores y Venenos

Conceptualmente, a los promotores y venenos de los catalizadores deben considerarse juntos; pues ambos consisten de aditivos introducidos con los reactivos o bien durante la preparación del catalizador los cuales afectan la actividad y/o la selectividad del mismo.



En general los promotores son sustancias que modifican la velocidad del proceso pero en beneficio de este, en cambio los venenos lo hacen en detrimento de este.

Los promotores (también conocidos como modificadores) pueden ser de distintas clases: de **textura** y los **estructurales o químicos**.

Los de textura son los que previenen la pérdida de superficie del catalizador. Siendo la catálisis un fenómeno eminentemente superficial es de suma importancia que los catalizadores tengan la máxima superficie y dispersión posible para hacer un uso más efectivo del material activo. Un ejemplo típico es la introducción de alúmina en pequeñas cantidades ($\approx 3\%$) durante la preparación del catalizador de hierro para la síntesis de amoníaco. Luego que se reduce, el catalizador consiste de partículas de hierro de 0,5 nm de diámetro. La alúmina cubre aproximadamente la mitad de la superficie de las partículas de hierro impidiendo de esta manera el “sinterizado” de las mismas.

El promotor estructural o químico modifica las propiedades químicas de la superficie. Un ejemplo es la acción del cloro en la reacción de oxidación de etileno a óxido de etileno sobre catalizadores de plata. El cloro quimisorbido inhibe la quimisorción disociativa del oxígeno sobre el metal. Dado que el oxígeno atómico adsorbido es el responsable de la oxidación total del etileno a CO_2 y agua, el rol del promotor es aumentar la selectividad del proceso. Claro está que como el promotor ocupa parte de la superficie activa, puede considerarse como un veneno selectivo.

Otro ejemplo clásico es el agregado de cloro o flúor para aumentar la acidez del soporte en los catalizadores para cracking catalítico.

Los venenos son sustancias que disminuyen la velocidad de reacción y son conocidos bajo distintos nombres: inhibidores, retardadores, antioxidantes, etc. Su acción se produce interactuando con los intermediarios en la secuencia de etapas elementales en que se lleva a cabo la reacción.

Los venenos pueden ser de dos tipos:

1) **reversibles** o temporarios

2) **irreversibles** o permanentes.

A los **reversibles** pertenecen los inhibidores, los cuales liberan los centros activos del catalizador cuando se los elimina de la corriente de reactivos. Como ejemplo podemos citar al envenenamiento con oxígeno del catalizador para la síntesis de amoníaco. Con solo eliminar de la corriente de alimentación las trazas de oxígeno, se elimina el envenenamiento.

Los venenos **irreversibles** permanecen unidos a los centros activos destruyéndolos irreversiblemente, en este caso puede llegar a anular la velocidad de reacción cuando todos los centros activos son neutralizados por el veneno. Sin embargo esta propiedad de los venenos irreversibles es útil para la determinación del número de sitios activos del catalizador. Si conocemos el número de sitios que destruye o neutraliza una molécula de veneno (estequiometría), mediante una técnica de titulación podríamos cuantificarlos.

En el caso de los envenenamientos reversibles se puede llevar al catalizador a su estado inicial mediante un procedimiento de reactivación o regeneración.

Para los envenenamientos irreversibles el proceso de regeneración requiere procedimientos drásticos



que en la mayoría de los casos son imprácticos y antieconómicos.

Si designamos con $a(t)$, a la actividad del catalizador y con a_0 , a la actividad mínima aceptable para que trabaje un reactor; el área bajo la curva ($a_i, B, t_r, 0$) de la figura 1.14, estará relacionada directamente con la rentabilidad de un dado catalizador. Es decir que la rentabilidad de un catalizador puede medirse en función de la integral (I) definida como:

$$I = \int_{a(t=0)}^{a(t)} a(t) dt \quad (1.231)$$

Además debemos tener en cuenta que los procesos de regeneración son periódicos y que en general luego de cada reactivación el catalizador no alcanza la actividad que tenía inicialmente.

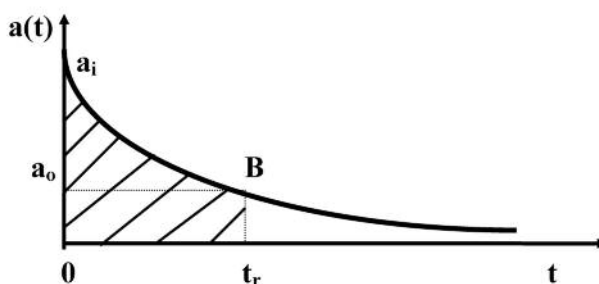


Figura 1.14

En el gráfico de la figura 1.15, se indica como varía la actividad de un catalizador durante el funcionamiento del proceso y luego de varios procesos de reactivación.

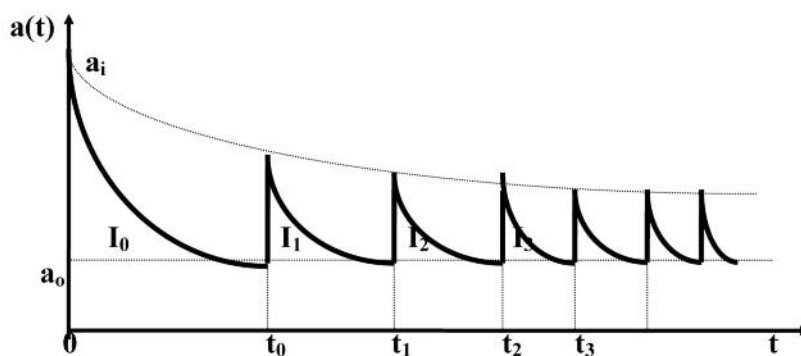


Figura 1.15

La pregunta en este caso es hasta cuando seguir reactivando el catalizador. Indudablemente que será rentable el proceso hasta que la integral I , para un dado ciclo, sea menor que un porcentaje del proceso de regeneración inicial I_0 . Porcentaje que surge del balance económico entre el costo del proceso de regeneración y la actividad catalítica recuperada por el catalizador. Es decir:

$$I_n < X(\%) \cdot I_0 \quad (1.232)$$

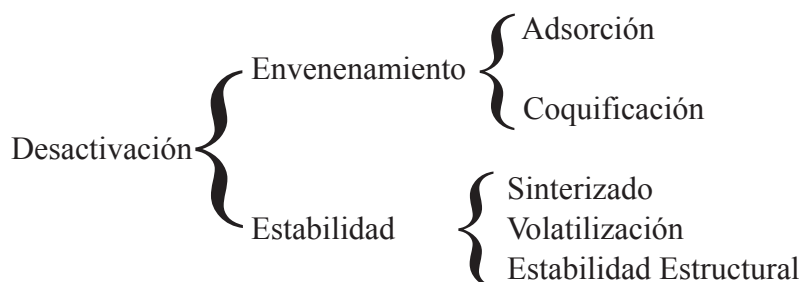
1.18.2 Desactivación de los Catalizadores

La selección de un catalizador heterogéneo para una cierta reacción no solo depende de que la conversión que genere de una dada alimentación a un producto deseado sea alta, sino también que el catalizador permanezca activo durante un largo periodo bajo las condiciones particulares de operación que actúa. En



muchos casos, un catalizador más activo o más selectivo que otro es rechazado dado que la frecuencia con que debe ser reactivado, regenerado o reemplazado, sea muy alta. Debido a esto es que existe un considerable interés en producir catalizadores resistentes como así también minimizar las causas que producen su desactivación.

Las causas fundamentales de la **Desactivación** están bien establecidas e involucran el **envenenamiento**, la **deposición** y el **sinterizado**.



El envenenamiento ya fue definido en el punto anterior. **La deposición** consiste en la acumulación por deposición de ciertas sustancias sobre el catalizador produciendo una serie de efectos que disminuyen la actividad del mismo. La deposición de carbón es la que más comúnmente se conoce.

El sinterizado del catalizador es el fenómeno por el cual la superficie activa del catalizador se ve afectada, en general, por la variación del tamaño de las partículas de material activo, aumentando, y en consecuencia disminuyendo la dispersión del mismo (menor superficie específica del material activo).

La velocidad de una dada reacción catalítica puede expresarse en los siguientes términos:

$$r = k S_a (\text{conc. especie activa})^\alpha \eta \quad (1.233)$$

Donde k , es la constante cinética; S_a la superficie activa; α el orden de la reacción y η , el factor de efectividad. Entre paréntesis la concentración de la especie adsorbida.

El factor de efectividad se define como la relación entre la velocidad media en la pastilla y la velocidad de reacción que existiría en ausencia de fenómenos difusivos.

Cambios en cualquiera de los parámetros de la ecuación anterior producirán modificaciones de la velocidad de reacción y es fácil demostrar que las distintas causas de desactivación afectan a diferentes factores que como resultado reducen la velocidad de reacción. Por ejemplo, la adsorción de un veneno tal como sulfuros sobre metales o álcalis sobre catalizadores óxidos ácidos estequiométricos, afectará la naturaleza de la superficie catalítica modificándose por lo tanto el valor de la constante cinética (k) (variación de la actividad).

También puede suceder que el catalizador se sinterice, causando una pérdida de la superficie activa (S_a) y reduciendo la velocidad de reacción.

La formación de carbón o la deposición de cualquier material no reactivo sobre la superficie, no solamente reduce la concentración de la especie adsorbida (se reduce la superficie activa) sino que también puede bloquear los poros, reducir su diámetro, reduciendo el acceso a la superficie activa y aumentando la resistencia a la difusión, lo que trae como consecuencia la disminución del valor de η .

En todos los casos el efecto es el mismo: *reducir la velocidad de reacción*; pero las causas de esta



desactivación son distintas y pueden o no ser minimizadas o revertidas.

1.18.3 Las especies desactivantes o tóxicas

De las tres causas de desactivación, la de envenenamiento y deposición involucran la adsorción de alguna especie sobre el catalizador. El efecto de las diferentes especies depende obviamente de la naturaleza de estas y del catalizador. Los venenos catalíticos causan desactivación como resultado de una fuerte adsorción, mientras que las debidas a deposiciones, cubren los sitios activos.

Los venenos catalíticos tienden a ser selectivos, dado que desactivan por una adsorción fuerte. Sobre catalizadores metálicos; los compuestos sulfurados, el monóxido de carbono y el mercurio son los venenos más comunes. Sin embargo existen otros, en general, cualquier gas que sea fuertemente adsorbido por el metal, iones metálicos y compuestos de los metales del grupo VB y VIB.

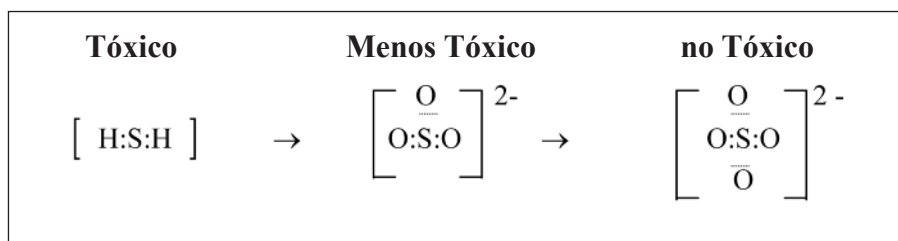
La mayoría de los compuestos tóxicos poseen por lo menos un par electrónico libre, y la adsorción fuerte y el consecuente envenenamiento resulta de la formación de una unión dativa (covalente coordinada). La oxidación de una molécula tóxica, resulta en el bloqueo de pares electrónicos libres reduciendo su toxicidad.

En la Tabla 1.2 se presentan algunos ejemplos donde queda de manifiesto lo que acabamos de plantear.

Tabla 1.2

Grupo VB			Grupo VIB		
Elemento	Compuesto Tóxico	Compuesto no Tóxico	Elemento	Compuesto Tóxico	Compuesto no Tóxico
N	NH ₃ Piridina	NH ₄ ⁺ Piridinio ⁺	O	O ₂	
P	PH ₃	PO ₄ ³⁻	S	SH ₂ ; RSH R ₂ S	SO ₄ ²⁻ ; RSO ₃ H R ₂ SO ₂
As	AsH ₃	AsO ₄ ³⁻	Se	SeH ₂ ; SeO ₃ ²⁻	SeO ₄ ²⁻
Sb	SbH ₃	SbO ₄ ³⁻	Te	TeH ₂ ; TeO ₃ ²⁻	TeO ₄ ²⁻

Por otro lado, considerando los compuestos derivados del azufre, estos presentarán los siguientes niveles de veneno:



En el caso de la toxicidad de los iones metálicos para catalizadores metálicos se observó que los iones que no contienen electrones en la capa *d*, son no tóxicos, pero los que contienen cinco o más electrones en la capa *d*, son venenos.



Los catalizadores óxidos estequiométricos son rápidamente envenenados por álcalis y en particular por compuestos orgánicos nitrogenados y que son básicas o muy básicas como las aminas, piridinas, etc. Sin embargo, la eliminación del envenenamiento por este tipo de compuestos es fácilmente alcanzable por combustión de los mismos generando óxidos nitrogenados.

Los catalizadores óxidos no-estequiométricos son desactivados por cualquier especie que tienda a estabilizar la valencia del ión catalítico, ya que su acción catalítica es mediante un proceso de oxidación-reducción, es decir mediante la transferencia de electrones. Por lo tanto, será un veneno, y se puede tener una idea del potencial tóxico de un ión metálico a través de los potenciales relativos de oxidación-reducción del veneno y del catalizador.

El ensuciamiento del catalizador por deposición es menos selectivo que por envenenamiento y fundamentalmente es producido por la formación de carbón (coke) o por deposición de materiales inorgánicos.

La desactivación por deposición de metales tales como el hierro, titanio, níquel o vanadio sobre el catalizador utilizado en el hidrotratamiento de los aceites pesados, o el recubrimiento con hierro de la malla de platino-rodio, utilizada en el proceso de oxidación de amoníaco; son ejemplos típicos de este fenómeno. El envenenamiento por deposición de metales es muy difícil de revertir. Cualquier procedimiento, sea este físico o químico, trae como consecuencia la destrucción completa del catalizador ya que cualquier procedimiento elimina a todos los metales presentes, incluido el activo para la reacción.

El envenenamiento de un catalizador metálico con mercurio es absolutamente irreversible. Al amalgamarse el metal activo con el mercurio, es prácticamente imposible de revertir el proceso ya que cualquier procedimiento para eliminar la amalgama traerá como consecuencia la eliminación total de los metales presentes.

Al proceso de formación de carbón se lo suele clasificar en:

a) “*no catalítico*.”

b) “*catalítico*”.

En el primer caso, el carbón se deposita sobre la superficie externa de la pastilla que bloquea los poros impidiendo la entrada de los reactivos (problemas difusivos).

En la deposición catalítica el carbón se forma mediante reacciones en serie o en paralelo con la reacción principal (depende si el precursor de la formación de coke es un producto o un reactivo de la reacción, respectivamente); generando carbón directamente sobre los sitios activos del catalizador produciendo una desactivación mucho más fuerte ya que bloquea el sitio activo propiamente dicho.

La desactivación por formación de carbón es fácilmente reversible dado que se lo elimina quemándolo, pero esto trae como consecuencia una elevación de la temperatura en la pastilla catalítica que puede producir el sinterizado del catalizador disminuyendo la superficie activa y muchas veces también la superficie específica del soporte. El utilizar oxígeno puro produciría un aumento drástico de la temperatura, el uso de mezclas pobres de oxígeno, si bien no aumentaría la temperatura tan drásticamente como en el caso anterior, podría generar primero CO el cual con algunos metales como el níquel formaría $\text{Ni}(\text{CO})_4$, compuesto gaseoso, que se elimina junto con el fluido circulante produciendo una desactivación por volatilización del material activo. La correcta eliminación de carbón de un catalizador metálico hace que a medida que se va quemando el carbón deja metal libre el cual cataliza la reacción de combustión disminuyendo la temperatura a la que se lleva a cabo la misma.



A los catalizadores desactivados por adsorción de compuestos sulfurados se los regenera mediante tratamientos con hidrógeno a temperaturas elevadas (500 °C). La desactivación de catalizadores metálicos con mercurio, como vimos anteriormente, es prácticamente irreversible debido a la formación de amalgamas.

El sinterizado es raramente reversible dado que como el proceso catalítico es eminentemente superficial a estos se lo prepara tratando de que presenten la máxima superficie posible (máxima dispersión). Como resultado de esto existe una fuerza impulsora bastante elevada que trata de minimizar la alta energía libre superficial que es contrarrestada por la barrera energética (energía de activación) del proceso de aglomeración y crecimiento de las partículas, pero a medida que la temperatura aumenta se puede superar esta barrera y el catalizador se sinteriza.

El sinterizado de catalizadores óxidos metálicos involucra casi siempre un cambio de fase que acarrea un cambio de estructura y por ende de la actividad y selectividad del catalizador.

En resumen, la desactivación de un catalizador es un problema complejo que puede provenir de diferentes causas.

En general las desactivaciones pueden ser minimizadas evitando altas temperaturas (sinterizado) y realizando un cuidadoso control de la alimentación al reactor. Además, gases como el vapor de agua aceleran el sinterizado del catalizador, mientras que la acidez del mismo favorece la formación de coque.

Si un catalizador es no-ácido y opera a bajas temperaturas, con alimentación de compuestos reactivos puros y con ausencia de vapor de agua, entonces la desactivación será muy baja. Tales casos, como era de esperar, son muy raros.

Lo que sí es cierto, es que la desactivación y regeneración de catalizadores es un tópico de considerable interés, el cual recibe, hoy en día, mucha más atención que en el pasado.

Sin embargo es posible identificar las causas de la desactivación de un catalizador y tratar de minimizarlas. En el cuadro siguiente se plantean los distintos tipos de desactivación que pueden presentarse, sus causas y los posibles procesos de reactivación que pueden aplicarse.

Catalizador	Desactivación	Causas	Proceso Reactivación
Metálico	Sinterizado .	Altas temperaturas	Redispersión, agregado de estabilizadores.
	Envenenamiento.	Compuestos de elementos del grupo VB o VIB o iones metálicos con 5 o más electrones en su capa d.	Por oxidación o reducción. Regeneración difícil. Cambiar por otro catalizador más resistente
	Deposición.	Formación de carbón. Deposición de metales.	Por combustión. Muy difícil de realizar.
Oxidos Metálicos (Estequiométricos)	Sinterizado. Envenenamiento. Deposición.	Altas temperaturas. Alcalis. Carbón. Metales.	Agregado de estabilizador. Re-acidificación. Por combustión. Difícil eliminación.
Oxidos Metálicos (No Estequiométricos)	Sinterizado. Envenenamiento. Deposición.	Altas temperaturas. Estabilizadores de valencia. Carbón o metales.	Agregado de estabilizantes. Difícil de regenerar. Combustión del carbón. Difícil eliminación de los metales.



1.19. Referencias

Puntos 1.1 – 1.2

Weller, S.W.; "Kinetic of Heterogeneous Catalyzed Reactions", *Catal., Rev. Sci. Eng.* **34** (3), 227 - 280 (1992).

Tamaru, K.; "*Dynamic Heterogeneous Catalysis*", Academic Press, (1978).

Logan, S.R.; "*Fundamentos de Cinética Química*". Addison Wesley, Madrid, 2000.

Chavez Diaz, C.; Locatelli, S.; Gonzo, E.E.; "Acetaldehyde Adsorption on HZSM-5 Studied by Infrared Spectroscopy"; *Zeolites*, **12**, 851 - 857 (1992).

Bonini, N.; Parentis, M.; Locatelli, S.; Gonzo, E.E.; "Characterization and Quantification of Silica Supported Ionic Copper Species by IR Spectroscopy and Gravimetry of Adsorbed Pyridine"; *Latin American Applied Research*; **24**, 17 – 24 (1994).

Parentis, M.; Bonini, N.; Gonzo, E.E.; "Carbon Monoxide Adsorption on Ion-Exchanged Copper and Copper-Nickel on Silica Catalysts"; *Latin American Applied Research*; **26**, 35 – 44 (1996).

Parentis, M.; Bonini, N.; Gonzo, E.E.; "Characterization of Silica Supported Chromium Complexes"; *Latin American Applied Research*, **30**, 41 - 50 (2000).

Davies, L.; Bonini, N.; Locatelli, S.; Gonzo, E.E.; "Characterization and Catalytic Activity of Zirconium Dioxide prepared by Sol-Gel"; *Latin American Applied Research*, **35**, 23 - 28 (2005).

Puntos 1.3 – 1.4

Smith, J.M.; "*Ingeniería de la Cinética Química*", Compañía Editorial Continental, Mexico (1991).

Boudart, M.; "*Kinetics of Chemical Processes*", Prentice-Hall, N.J. (1968).

Thomas, J.M. y Thomas, W.J.; "*Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*", Academic Press, New York (1967).

Temkin, M.I.; "The Kinetics of Some Industrial Heterogeneous Catalytic Reactions"; *Adv. Catal.*, **28**, 173 – 291 (1979).

Punto 1.5

Christiansen, J.A.; "The Elucidation of Reaction Mechanisms by the Method of Intermediates in Quasi-Stationary Concentrations"; *Advan. Catal. Rel. Subj.*, **5**, 311 - 353 (1953).

Punto 1.6

Yablonskii, G.; Bykov, V.; Gorban, A.; Elokhin, V.; "*Kinetic Models of Catalytic Reactions*" in *Comprehensive Chemical Kinetics*, vol.32. Compton, R., Editor Elsevier, Amsterdam, 1991.



Temkin, O.; Zeigarnic, A.; "Application of Graph Theory to Chemical Kinetics. 2. Topological Specificity of Single Route Reaction Mechanism"; J. Chem. Inf. Comput. Sci.; **35**, 729 - 737 (1995).

Zeigarnic, A.; Temkin, O.; "A Graph Theoretical Model of Complex Reaction Mechanisms : I y II"; Kinetic and Catalysis, **35**, N° 5, 636 - 646 y 647 - 655 (1994).

Gonzo, E.E.; "Expresión Cinética de Reacciones Catalíticas a través de la Teoría de los Grafos". XI Jornadas Argentinas de Catálisis. San Luis, 28 de setiembre al 1° de octubre de 1999. Actas, 326 - 328, (1999).

Punto 1.7

Dumesic, J.; Rudd, D.; Aparicio, L.; Rekoske, J.; Treviño, A.; *The Microkinetics in Heterogeneous Catalysis*", ACS Professional Ref. Book, Washington DC, (1998).

Gonzo, E.E.; Boudart, M.; "Catalytic Hydrogenation of Cyclohexene. 3. Gas Phase and Liquid Phase Reaction on Supported Palladium"; J. Catal., **52**, 462 - 471 (1978)

Acosta, D.; Destefanis, H.; Gonzo, E.E.; "Glucose Hydrogenation over Nickel Boride Catalyst"; Latin American Applied Research; **24**, 253 – 256 (1994).

Parentis, M.; Bonini, N.; Gonzo, E.E.; "Silica Supported Chromium Catalyst. Reactivity Studies with Alcohols"; Reaction Kinetics and Catalysis Letters, **72**, 303 – 308 (2001).

Parentis, M.; Bonini, N.; Gonzo, E.E.; "Dehydrogenation and Oxidative Dehydrogenation of Alcohols on Silica Supported Chromium Catalysts"; Latin American Applied Research, **32**, 41 - 46 (2002a).

Parentis, M.; Bonini, N.; Gonzo, E.E.; "Catalytic Reactivity of Cr/SiO₂ in the Liquid Phase Oxidation of Cyclohexanol by tert-Butyl Hydroperoxide"; Reaction Kinetics and Catalysis Letters. **76**, 243 – 248 (2002b).

Acosta, D; Ramirez, N.; Erdmann, E.; Destefanis, H.; Gonzo, E.E.; "Transition Metals as Dopant on Nickel Borides: Their Catalytic Activity effect on Hydrogenation Reactions"; Catalysis Today, **133-135**, 49 - 55 (2008).

Puntos 1.8 – 1.10

Carberry, J.J.; *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, Mc Graw-Hill, (1976).

Boudart, M.; "Two-step catalytic Reactions", AIChE J.; **18**, 465 - 478 (1972).

Punto 1.11

Prigogine, I.; *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*", John Wiley, 1966.

Haase, R.; *Thermodynamics of Irreversible Processes*", Addison – Wesley, 1968

Punto 1.12



Boudart, M. y G. Djega-Mariadasson; "*Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*", Princeton (1984).

Puntos 1.13 – 1.14

Boudart, M.; "Heterogeneous Catalysis". "*Physical Chemistry: An Advanced Treatise*"; Academic Press (1973).

Poppi, R.; "Catalisis y no idealidad"; 7° Simposio Iberoamericano de Catálisis, La Plata, Argentina, 1980.

Galwey, A.K.; "Compensation Effect in Heterogeneous Catalysis"; *Advan. Catal. Rel. Subj.*; **26**, 247 – 322 (1977).

Kemball C., "Catalysis on Evaporated Metal Films. 1. The Efficiency of Different Metals for the Reaction between Ammonia and Deuterium". *Proc. Roy. Soc. (London)*; **A214**, 413 (1952).

Beeck, O.; "Hydrogenation Catalysts", *Disse. Farad. Soc.* **8**, 118 – 128 (1950).

Boudart, M.; "Correlations in heterogeneous catalysis"; *Chem. Eng. Progress*, **57**, 33 -41 (1961).

Puntos 1.15 – 1.18

Rootsaert, W.J., Sachtler, W.M.; "Interaction of Formic Acid Vapor with Tungsten"; *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, **26**, 16 – 26 (1960).

Ichikawa, S.; "Volcano-Shaped Curves in Heterogeneous Catalysis"; *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 529 - 535 (1990).

Gates, B.C.; Katzer, J.R. y Schuit, C.A., "*Chemistry of Catalytic Processes*", Mc Graw-Hill, (1979).

Albert Vannice, M.; "An Análisis of the Mars-van Krevelen Rate Expression"; *Catal. Today*; **123**, 18 – 22 (2007).

Romero, L.; Gonzo, E.E.; Gottifredi, J.C.; "Oxidative Dehydrogenation of n-Butane. III: Kinetic and Catalytic Activity of Ferric Oxide"; *Reaction Kinetic and Catalysis Letters*, **38**, 375 - 379 (1989).

Gonzo, E.E.; Romero, L.C.; "Oxidative Dehydrogenation (Oxd) of n-Butane. I: Activity of Natural Quartz. II: Kinetic and Catalytic Activity of Nickel Oxides"; *Reaction kinetic and Catalysis Letters*, **41**, 39 - 45 (1990).

Romero, L.; Gonzo, E.E.; Gottifredi, J.C.; "Oxidative Dehydrogenation of n-Butane. IV. Kinetic and Catalytic Activity of Copper Oxide"; *Reaction Kinetic and Catalysis Letters*, **43**, 43 - 47 (1991).

Somorjai, G.A.; Li Y., "Mayor Successes of Theory and Experiment Combines Studies in Surface Chemistry and Heterogeneous Catalysis"; *Top. Catal.* **53**, 311-325 (2010).

Bonini, N.; Uchino, M.; Locatelli, S.; "Factores Estéricos en la Oxidación de Alcoholes con Ftalocianina de Mn en Fase Heterogénea". I Jornadas Argentinas de Catálisis, Mar del Plata, 1979.



SEGUNDA PARTE

INFLUENCIA DE LAS ETAPAS DE TRANSPORTE EN LOS PROCESOS CATALITICOS HETEROGENEOS



Introducción

En general, el proceso global de una transformación química que se lleva a cabo en un material catalítico poroso involucra la siguiente serie de etapas:

- 1) Difusión de los reactivos desde el seno de la fase fluida hasta la superficie externa de la pastilla catalítica.
- 2) Difusión de los reactivos en los poros del catalizador.
- 3) Adsorción de los reactivos.
- 4) Reacción superficial.
- 5) Desorción de los productos.
- 6) Difusión de los productos en los poros hacia el exterior de la pastilla.
- 7) Difusión de los productos desde la superficie externa de la pastilla hacia el seno del fluido que la rodea.

Las etapas 3, 4 y 5 corresponden a la transformación química y son tenidas en cuenta en la cinética de la reacción.

En las otras etapas podemos observar que ocurren dos procesos difusionales importantes en catálisis:

- (a) Una transferencia de materia desde y hacia la superficie externa de la pastilla catalítica, hacia y desde el seno del fluido y
- (b) Un transporte de materia en los poros del catalizador.

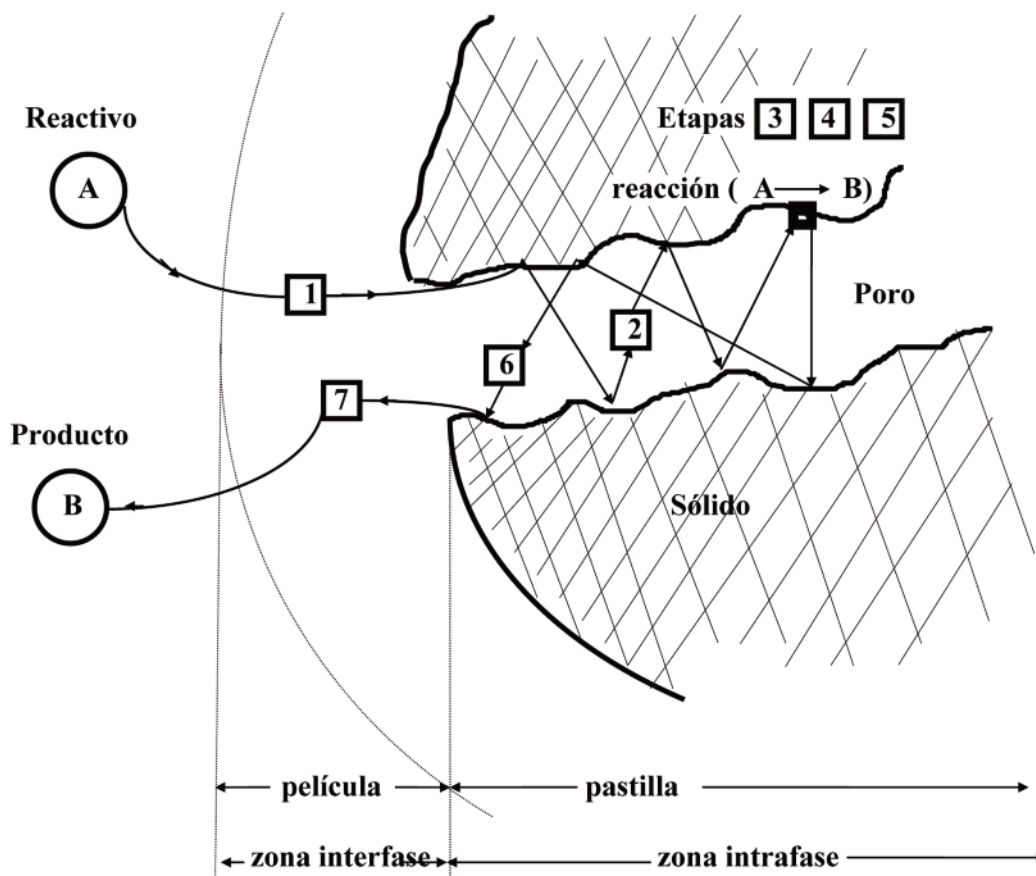


Figura 2.1: Esquema del proceso de difusión – reacción en un catalizador poroso.



2.1. Transporte de Materia entre el medio fluido y la pastilla catalítica (Transferencia externa de materia)

La transferencia externa de materia es controlada en la capa límite que rodea la superficie externa de la pastilla. La velocidad del fluido que rodea a la pastilla varía rápidamente a través de la capa límite desde cero sobre la superficie hasta el valor medio del flujo global. Cerca de la superficie, donde la velocidad es baja, hay poco mezclado y la transferencia de masa normal a la superficie es proporcional al coeficiente de difusión D_i . En el seno del fluido la transferencia de materia es independiente del coeficiente de difusión. Por lo tanto la transferencia global de materia desde el seno del fluido hacia la superficie de la pastilla será proporcional a D_i^n donde n varía de cero a la unidad. Debido a esto es que se utiliza para expresar el flujo global el coeficiente de transferencia de materia k_{ci} definido como:

$$\varphi_i = k_{ci}(C_{io} - C_{is}) \quad (2.1)$$

donde φ_i es la densidad de flujo de la sustancia "i" y C_{io} y C_{is} son las concentraciones molares en el seno del fluido y sobre la superficie externa del sólido respectivamente. Si se utiliza la presión parcial en lugar de las concentraciones:

$$\varphi_i = k_{gi}(P_{io} - P_{is}) \quad (2.2)$$

Siendo:

$$k_{gi} = k_{ci} / R \cdot T \quad (2.3)$$

Estos coeficientes se los obtiene a partir de correlaciones adimensionales de la forma:

$$Sh = f(Re, Sc) \quad (2.4)$$

Donde:

$$Sh = \frac{k_c dp}{D_{1m}} \quad (\text{Sherwood de materia}) \quad (2.5)$$

$$Re = \frac{\rho_f dp V_f}{\mu_f} \quad \text{y} \quad Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f D_{1m}} \quad (2.6)$$

Siendo (Re) y (Sc), los números de Reynolds y Schmidt, respectivamente.

También, los coeficientes de transporte pueden obtenerse en función del factor:

$$J_D = \frac{Sh}{Re (Sc)^{2/3}} \quad (2.7)$$

de modo que

$$k_c = \frac{J_D V_f}{(Sc)^{2/3}} \quad (2.8) \quad \text{ó} \quad k_g = \frac{J_D \rho_f V_f}{P M (Sc)^{2/3}} \quad (2.9)$$

Donde M es el peso molecular medio y P la presión total. La velocidad del fluido V_f se calcula tomando la sección transversal total del lecho. El diámetro de las pastillas dp es el correspondiente a pastillas esféricas; para cilíndricas se toma:

$$dp = [dc \cdot x_c + dc^2 / 2]^{1/2} \quad (2.10)$$

dc es el diámetro del cilindro y x_c su longitud.



Una correlación entre J_D y el Re es la basada en el trabajo de Thodos *et al.* para lechos fijos de pastillas esféricas:

$$J_D = \frac{0.725}{(Re)^{0.41} - 0.15} \quad (2.11)$$

Por supuesto que estas correlaciones son diferentes para cada geometría involucrada y tipo de sistemas de flujo (lecho fijo, fluidizado, etc). En 1996, Sedahmed *et al.* publicaron una correlación general para el cálculo del coeficiente de transferencia gas-líquido influenciado por los efectos de los flujos de gas y líquido a través de un lecho fijo de anillos de Rasching.

La correlación es:

$$Sh = 2,867 \cdot Sc^{0.33} \cdot Re_g^{0.25} \cdot Re_L^{0.35} \quad (2.12)$$

Re_g y Re_L son los números de Reynolds para el líquido y el gas, respectivamente.

2.2. Transporte de energía entre el fluido y la pastilla catalítica (Transferencia Externa de Energía)

La transferencia de masa y energía entre un fluido y un sólido se llevan a cabo mediante mecanismos similares y los datos de transferencia de energía se correlacionan de la misma manera que para la transferencia de masa (Analogía de Chilton - Colburn); considerando en cada caso los números adimensionales correspondientes:

$$J_H = J_D \quad (2.13)$$

Así las correlaciones más comunes son (ver ecuación 2.4):

$$Nu = f(Re, Pr) \quad (2.13)$$

con

$$Nu = \frac{h_e dp}{k_f} \quad \text{y} \quad Pr = \frac{Cp_f \mu_f}{k_f} \quad (2.14)$$

siendo

$$q = h_e (T_o - T_s) \quad (2.15)$$

Aquí, h_e es el coeficiente de transferencia de calor, q la densidad de flujo calórico y k_f la conductividad térmica del fluido. Siendo Nu y Pr los números de Nusselt y Prandtl, respectivamente. En caso de lechos rellenos suele utilizarse las correlaciones a través del factor J_H :

$$J_H = \frac{h_e Pr^{2/3}}{Cp_f \rho_f V_f} \quad \text{versus} \quad Re \quad (2.16)$$

Estas correlaciones son del tipo:

$$J_H = 0,61 Re^{-0,41} \quad (2.17)$$

Verificándose, debido a la analogía de Chilton-Colburn, que:



$$\frac{J_D}{Sc^{2/3}} \approx (0,7 a 1) \frac{J_H}{Pr^{2/3}} \quad (2.18)$$

En caso de lechos rellenos es necesario conocer la superficie de interfase total entre las pastillas y el fluido que la circunda.

Según sea la forma de la pastilla y la porosidad entre pastillas se conocen las áreas de interfase por unidad de volumen de lecho que genera un dado relleno lo que permite el cálculo del flujo total de calor.

2.3. Difusión en Catalizadores Porosos

La difusión a través de los poros de un sólido catalítico se lleva a cabo según uno o más de los siguientes mecanismos:

Difusión molecular, difusión knudsen, difusión superficial, por flujo forzado y configuracional o restringida.

De éstos los dos primeros son los más importantes.

2.3.1. Difusión Molecular

Coefficientes de Difusión Binaria para Sistemas Gaseosos

A presiones elevadas o cuando los sólidos poseen poros de gran diámetro, es decir, cuando el camino libre medio es menor que el diámetro de los poros, los choques entre las moléculas serán mucho más frecuentes que con las paredes del poro. La difusión será independiente del diámetro del poro y será del tipo molecular.

$$D_M = (1/3) \langle v \rangle \lambda \quad (2.19)$$

siendo $\langle v \rangle$ la velocidad media de las moléculas y λ el camino libre medio de las mismas.

En un sistema reaccionante estarán presente por lo menos dos sustancias, en ese caso la expresión del coeficiente de difusión binaria es:

$$D_{M12} = \frac{0,001858 T^{3/2} \left[\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right]^{1/2}}{P \sigma_{12}^2 \Omega_D} \quad (2.20)$$

donde T es la temperatura (K), M_1 y M_2 los pesos moleculares, σ_{12} el diámetro medio de choque entre las dos moléculas, P la presión total en atmósferas, y Ω_D una función de los parámetros de Lennard-Jones.

Como puede observarse el coeficiente de difusión es inversamente proporcional a la presión total del sistema. Esto es aproximadamente cierto hasta presiones de 20 atmósferas, para temperaturas menores de la temperatura crítica. Si $(T/T_c) > 3$ es válido hasta 300 - 400 atm.

Distintos métodos fueron propuestos manteniendo la forma general de la ecuación (2.20) con constantes empíricas basadas en datos experimentales. Entre estos métodos tenemos el de Fuller et al. (Poling *et al.*, 2004) que establece para el coeficiente de difusión:



$$D_{AB} = \frac{0,00143 T^{1,75}}{P M_{AB}^{1/2} \left[(\sum v_i)_A^{1/3} + (\sum v_i)_B^{1/3} \right]^2} \quad (2.21)$$

Con D_{AB} (cm^2/s); T la temperatura en K; P la presión total en bar y M_{AB} el peso molecular medio $M_{AB} = 2[1/M_A + 1/M_B]^{-1}$. Los términos $(\sum v_i)$ se los calcula para cada componente sumando los volúmenes atómicos de difusión obtenidos por los autores del método a partir de datos experimentales, y que están tabulados en bibliografía específica del tema (Poling, *et al.*, 2004). En general el procedimiento de Fuller es el que genera el menor error promedio entre lo estimado y el valor experimental y es el que se recomienda utilizar.

Sin embargo en un sistema reaccionante generalmente intervienen más de dos gases y por lo tanto debemos calcular los coeficientes de difusión de cada uno de los componentes en la mezcla gaseosa.

El coeficiente de difusión molecular de una especie en una mezcla gaseosa multicomponente viene definido por la ecuación de Stefan-Maxwell (Krishna y Wesselingh, 1997).

$$D_{A,m} = \frac{\left[1 - y_A \sum_i \left(\frac{N_i}{N_A} \right) \right]}{\sum_i \left[\frac{y_i - y_A \left(\frac{N_i}{N_A} \right)}{D_{A,i}} \right]} \quad (2.22)$$

Donde los N_i son los flujos molares de cada uno de los componentes y los y_i sus fracciones molares.

Para el caso de flujo en poros de un catalizador sólido, donde se lleva a cabo una reacción química, J. Butt (1963) estableció una relación que nos permite encontrar el cociente entre flujos de cada uno de los componentes en un sistema en estado estacionario:

$$\frac{N_A}{\alpha_A} = \frac{N_i}{\alpha_i} = \text{constante} \quad (2.23)$$

Por lo que

$$\frac{N_i}{N_A} = \frac{\alpha_i}{\alpha_A} \quad (2.24)$$

siendo α_i el coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción que se lleva a cabo, con lo que es factible aplicar la ecuación (2.22) para el cálculo del coeficiente de difusión de una especie en una mezcla multicomponente.

Gonzo (1994), extendió la relación establecida por Butt, válida para una única reacción, al caso de un sistema de múltiples reacciones catalíticas heterogéneas en serie y/o en paralelo. En ese caso:

$$\frac{N_i}{N_k} = \frac{\sum_j \delta_j \alpha_{ij}}{\sum_j \delta_j \alpha_{kj}} \quad (2.25)$$



donde

$$\delta_j = \frac{r_j}{\sum_j r_j} \quad (2.26)$$

Siendo r_j la velocidad de la reacción j . Así, δ_j constituye el factor de peso cuando se considera la contribución en el flujo neto de una especie debido a su participación en la reacción j . La ecuación (2.25) se reduce a la ecuación (2.24) en el caso de una sola reacción química.

Es importante destacar que muchas veces a partir de datos experimentales no es posible calcular las velocidades de reacción, situación que se presenta cuando en el sistema reaccionante no todas las reacciones son independientes. En esos casos la relación de flujos viene dada por la relación entre las velocidades de producción (R_j) de cada especie:

$$\frac{N_i}{N_k} = \frac{R_i}{R_k} \quad (2.27)$$

Para el caso de un sistema en el cual la especie A se encuentra muy diluida se aplica la ecuación de Wilke, que es estrictamente válida cuando la especie A difunde en una mezcla estanca:

$$D_{A,m} = \frac{(1 - y_A)}{\sum_{i \neq A} \left(\frac{y_i}{D_{A,i}} \right)} \quad (2.28)$$

2.3.2. Difusión Knudsen

Cuando el camino libre de las moléculas es aproximadamente igual o mayor que el diámetro de los poros, o cuando se trabaja con gases a baja densidad (baja presión) o con sólidos con diámetro pequeño de poros, o ambas cosas simultáneamente; las moléculas chocarán más frecuentemente con las paredes del poro que entre ellas. Esta situación es lo que define a la difusión Knudsen.

Si las moléculas son reflejadas elásticamente desde la pared, el flujo sería igual al flujo a través de un orificio en una delgada placa plana y todas las moléculas que entren por la boca del poro pasarían a través de él, cualquiera sea la longitud del mismo. Sin embargo, se encontró que la cantidad de gas que pasa por un capilar en condiciones de flujo Knudsen depende de la longitud de éste. Para tener en cuenta este hecho Knudsen asume que las moléculas dejan la superficie con una dirección al azar independientemente de la dirección con que chocaron con ésta, debido a la rugosidad del poro o a colisiones inelásticas. Evidentemente, **las moléculas son momentáneamente adsorbidas y luego desorbidas** en cualquier dirección. De esta manera algunas moléculas que entran al poro son devueltas en la dirección de la cual provenían y cuanto más largo el capilar, mayor la fracción de moléculas devueltas y menor la cantidad de moléculas que lo atraviesan.

Sobre la base de estas suposiciones y la teoría cinética de los gases, se determinó la siguiente relación para el coeficiente de difusión Knudsen:

$$D_{iK} = (2/3) \langle r \rangle \langle v \rangle = (2/3) \langle r \rangle \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (2.29)$$

Donde $\langle r \rangle$ es el radio medio de poros, $\langle v \rangle$ la velocidad media de las moléculas y M_i el peso molecular de la sustancia i que difunde.

Como en este caso las colisiones entre moléculas son despreciables, cada componente de una mezcla



se comporta como si estuviera solo en el poro.

Como ejemplo diremos que a una presión total de 1 atm y para moléculas de 20 nm de diámetro, el camino libre medio es de aproximadamente $\lambda = 200$ nm, por lo tanto en catalizadores con diámetro de poros del orden de 100 nm o menor, el flujo será tipo Knudsen.

“La difusión Knudsen es exclusiva de sistemas gaseosos”.

2.3.3. Coeficientes de Difusión en Líquidos

Con seguridad la difusividad en este estado de agregación será molecular, dado que en los líquidos las moléculas están empaquetadas y próximas unas a otras (coeficiente de compresibilidad prácticamente nulo, fluidos incompresibles).

Las teorías para el cálculo de coeficientes de difusión en medios líquidos no son satisfactorias (teoría hidrodinámica y la teoría de Eyring). Sin embargo sirvieron como guía para la formulación de la dependencia del coeficiente de difusión con algunas propiedades como la viscosidad, la tensión superficial y el peso molecular del solvente, y el volumen molar del soluto.

Así entre los métodos semiempíricos de estimación del coeficiente de difusión en líquidos se encuentra el obtenido por Wilke-Chang, que establece:

$$D_{A,B} = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\phi M_B)^{1/2} T}{\mu_B V_A^{0.6}} \quad (2.30)$$

donde D_{AB} es el coeficiente de difusión de A en el solvente B en (cm^2/s); M_B es el peso molecular del solvente (g/mol); T la temperatura (K); μ_B la viscosidad del solvente en (cP); V_A el volumen molar del soluto en su punto normal de ebullición (cm^3/mol) y ϕ el factor de asociación del solvente (adimensional).

El método de Hayduk y Minhas plantea que:

$$D_{A,B} = \frac{13.3 \cdot 10^{-8} T^{1.47} \mu_B^{Ed}}{V_A^{0.71}} \quad (2.31)$$

Siendo Ed , un parámetro, que para la difusión en parafinas:

$$Ed = \frac{10.2}{V_A} - 0.791 \quad (2.32)$$

Para solutos en soluciones acuosas

$$D_{A,B} = 1.25 \cdot 10^{-8} (V_A^{-0.19} - 0.292) T^{1.52} \mu^{Ed} \quad (2.33)$$

con

$$Ed = \frac{9.58}{V_A} - 1.12 \quad (2.34)$$

En las ecuaciones (2.31 y 2.33) se utilizan las mismas unidades que las indicadas en la ecuación (2.30).

Existen otros métodos como los de Tyn-Calus y la correlación de Nakanishi que utilizan parámetros particulares para cada solvente y soluto (Poling *et al.*, 2004).



2.3.4. Difusión Superficial

Las moléculas adsorbidas sobre superficies sólidas tienen una considerable movilidad. Al transporte de materia debido al movimiento de las moléculas adsorbidas sobre una superficie se conoce como difusión superficial. La dirección de la difusión es en sentido de la concentración superficial decreciente. Pero la concentración superficial (equilibrio de adsorción) es directamente proporcional a la presión parcial del adsorbato en la fase gaseosa, lo que implica que tanto la difusión superficial como la correspondiente al seno de la fase gaseosa proceden en paralelo, ya que tanto la concentración superficial como la concentración en la fase gaseosa decrecen en el mismo sentido.

Entre los trabajos más reconocidos realizados sobre difusión superficial podemos citar al de Gilliland et al. (1974, Parte I y II). En este trabajo se describe el transporte superficial basándose en el salto de las moléculas adsorbidas entre sitios adyacentes de diferente fuerza de adsorción. Encontraron una fuerte dependencia de la difusión superficial con la concentración superficial o grado de cubrimiento la cual se atribuye al cambio de la fuerza de adsorción con esta concentración (superficie no uniforme). Por ello es que se toma como parámetro fundamental el calor de adsorción del compuesto en cuestión. Así mismo plantea una correlación general para el coeficiente de difusión superficial D_{is} , en (cm²/segundo), de la forma:

$$D_{is} = 1.6 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{0.45 \cdot q}{m R T}\right) \quad (2.35)$$

Donde "q" es el calor isostérico de adsorción de la especie en el sólido (que depende del grado de cubrimiento) y "m" un parámetro que tiene en cuenta el tipo de unión entre el adsorbato y adsorbente (fisorción o quimisorción). El parámetro "m" toma los valores indicados en la Tabla 2.1, según sea el sistema adsorbato - adsorbente:

Tabla 2.1: Valores del parámetro "m" para distintos casos

Unión	Adsorbato	Sólido	m	Ejemplos
van der Waals	Polar	conductor	2	SO ₂ /Carbon
		no conductor	1	SO ₂ o NH ₃ /vidrio
	no Polar	conductor	1	Ar/W ; N ₂ /carbon
		no conductor	1	Kr o C ₂ H ₄ /vidrio
Iónica		conductor	2	Cs o Ba/W
		no conductor	1	—
Covalente		conductor	3	H ₂ /metales; O ₂ /W
		no conductor	1	—

El fenómeno conocido como "hydrogen spillover", fenómeno que se produce cuando a un catalizador soportado, especialmente platino soportado, se lo pone en contacto con hidrógeno; las moléculas se quimisorben disociándose sobre el platino y posteriormente difunden hacia el soporte. Si bien es un proceso que fue demostrado, esto no tiene prácticamente influencia cuando se lleva a cabo una reacción química en un reactor de flujo. De la misma manera este fenómeno no tiene importancia en procesos catalíticos a altas temperaturas,



sin embargo puede influir en reacciones en fase gas a bajas temperaturas.

2.3.5. Difusión Configuracional (Restringida, impedida, etc.)

Cuando una molécula de reactivo difunde en un medio líquido dentro de un poro catalítico de tamaño comparable con la molécula, se observó experimentalmente que el coeficiente de difusión es menor que en el seno del líquido y además que esta difusividad disminuye a medida que la relación (Rd) (diámetro molecular a diámetro de poro), aumenta.

Desde los primeros trabajos de Satterfield (1973) hasta los últimos de Lee *et al.* (1991/92) y de Iglesias (1992/93) se relacionó el coeficiente de difusión con el coeficiente de equilibrio de partición (Kp) (relación entre la concentración de la especie dentro del poro y la concentración fuera de él), además de Rd ; encontrando que aproximadamente $Kp = (1 - Rd)^2$ y:

$$Kp = (1 - Rd)^2 \quad \text{y:} \quad (2.36)$$
$$D_A = D_{A0} (1 - Rd)^n$$

Aunque Satterfield propuso:

$$D_A = D_{A0} 10^{-2Rd} \quad (2.37)$$

y obtuvo buenos resultados. Siendo D_{A0} el coeficiente de difusión de A en el seno del líquido. El valor de n obtenido por Satterfield es dos, mientras que los obtenidos en los últimos trabajos de Lee, Seader, Tsai y Massoth (1991) es de aproximadamente 4(cuatro) para la ecuación (2.36). En este último caso se especifica que Rd se calcula con el diámetro crítico de la molécula que se lo define como el menor diámetro de un cilindro a través del cual puede pasar la molécula sin distorsión.

2.3.6. Difusión en Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos o silicoaluminatos hidratados, altamente cristalinos que han alcanzado un gran interés como catalizadores por su elevada actividad en unos casos y su estereo selectividad en otros.

Su estructura está constituida por canales y cavidades (supercage) en arreglos que permiten la comunicación o el acceso desde un poro a cualquier otro de la estructura.

El tamaño o diámetro efectivo de los poros varía según sea el catión presente. Las zeolitas X e Y , que tienen una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de (2/3) a (3/6), son las que tienen mayor porosidad y dimensión de los canales y cavidades; poseen un diámetro de 0,76 nm para los primeros y de 1,2 nm para las cavidades.

Las zeolitas denominadas ZSM, como las famosas ZSM-5 o ZSM-11, tienen una relación de sílice a alúmina de 10 a 15 y sus estructuras constan de un arreglo de canales tubulares interconectados entre sí, con diámetros efectivos, siempre menores que las X o Y , del orden de 0,5 a 0,56 nm, como máximo.

Dentro de estas características se engloban otros tipos de zeolitas como la Mordenita, Faujasita, Linde, Ferrierita, Erionita, etc.

La difusión en zeolitas esta incorporada en las denominadas configuracional o restringida por lo que



es fundamental conocer el diámetro crítico o cinético de las moléculas del sistema reaccionante. El valor de las difusividades en zeolitas está en el orden de 10^{-11} cm²/s.

La determinación de esta difusividad suele realizarse a través de la adsorción en estado no estacionario de un dado adsorbato en la zeolita, utilizando métodos gravimétricos.

La difusividad en zeolitas se ve muy influenciada por la forma de la molécula de adsorbato como del amplio rango de posibilidades de fuerzas con que pueden ser adsorbidas en las cavidades como en los canales.

Existen algunas correlaciones aproximadas entre difusividad efectiva en zeolitas versus el diámetro crítico molecular o de la relación $D_{ef}:(M/T)^{1/2}$ versus $1/T$, para diferentes compuestos, como las indicadas en el libro de Satterfield (1991). Si bien son correlaciones que permiten tener una idea del valor de la difusividad, estos valores pueden discrepar en más o menos un orden de magnitud.

En conclusión, en la figura 2.2, se establece el orden de magnitud del coeficiente de difusión en función del estado de agregación del fluido, de la presión (para el caso de gases) y del tamaño del diámetro del poro.

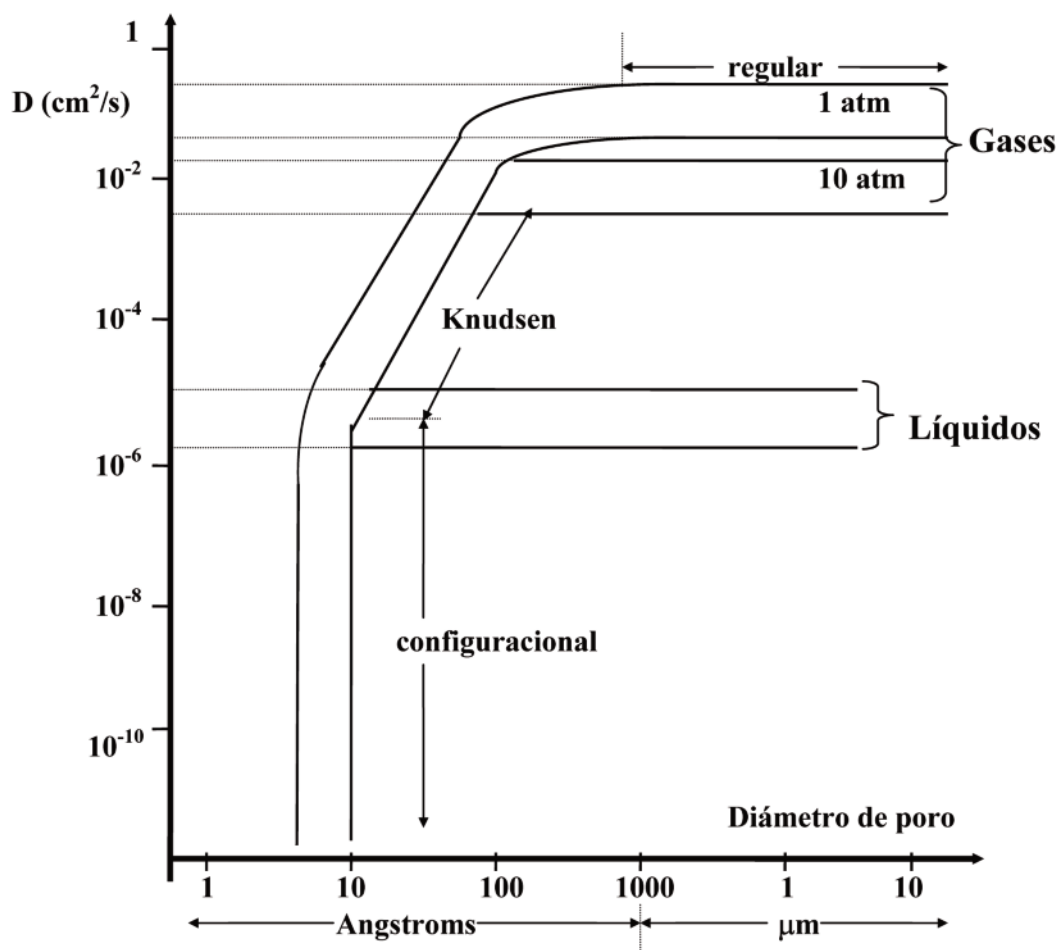


Figura 2.2: Valores del coeficiente de difusión en función de distintos factores.

2.3.7. Difusión por Flujo Forzado.

Tanto la difusión Knudsen como la molecular son independientes de la diferencia total de presión a través del poro. Si se mantiene una diferencia de presión se producirá un flujo forzado.



Si el camino libre de las moléculas es igual o mayor que el diámetro del poro, el flujo forzado es indistinguible del Knudsen y no es afectado por diferencias de presión. Sin embargo si el camino libre medio es menor que el diámetro de los poros y existe la diferencia de presión, entonces se producirá el flujo forzado.

El coeficiente de difusión en este tipo de flujo puede deducirse de la ecuación de Hagen-Poiseuille, ya que en general los poros son pequeños y por lo tanto el flujo será laminar. En este caso:

$$Q = \frac{\pi \langle r \rangle^4 \Delta P}{8 \mu_f L} \quad (2.38)$$

donde Q es el caudal volumétrico, ΔP la diferencia de presión total y L la longitud del poro donde existe la diferencia de presión indicada.

A esta ecuación podemos transformarla en término de número de moles por unidad de tiempo:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\pi \langle r \rangle^4 \Delta P}{8 \mu_f L} C_T \quad (2.39)$$

donde C_T es la concentración molar media.

Considerando comportamiento ideal de la mezcla gaseosa:

$$\Delta P = \Delta C_T R T \quad (2.40)$$

entonces:

$$\frac{dn}{dt} = \pi \langle r \rangle^2 \frac{\langle r \rangle^2 C_T R T}{8 \mu_f} \left(\frac{\Delta C_T}{L} \right) \quad (2.41)$$

Por lo tanto la densidad de flujo másico será:

$$\frac{1}{\pi \langle r \rangle^2} \frac{dn}{dt} = \frac{\langle r \rangle^2 C_T R T}{8 \mu_f} \left(\frac{\Delta C_T}{L} \right) \quad (2.42)$$

Aquí, $(\Delta C_T/L)$ es el gradiente de concentración. Por lo tanto el coeficiente de difusión por flujo forzado será:

$$D_{if} = \frac{\langle r \rangle^2 C_T R T}{8 \mu_f} \quad (2.43)$$

En poros pequeños la difusión molecular compite con la de flujo forzado. Para reacciones rápidas y con incremento del número de moles se producirá un aumento de presión en el interior de la pastilla. Esta diferencia de presión se producirá porque no hay suficiente fuerza impulsora para eliminar el exceso de moléculas, entonces se incrementa la presión que generará el flujo forzado.

Para capilares de $\langle r \rangle > 10^{-2}$ cm, el flujo forzado es mucho más rápido que la difusión y no se producirá diferencias de presión.

2.4. Efecto del Transporte Intraparticular de Materia y Energía en la Pastilla Catalítica

Un sólido poroso es en sí mismo un sistema heterogéneo. Pero dado que la estructura porosa es generalmente microscópica, se acostumbra a considerarlo como un sistema homogéneo a través de lo que se conoce como el modelo del símil homogéneo del sólido poroso. La homogeneidad o heterogeneidad de un sistema es función de las escalas relativas del observador. Así, si el análisis y el planteo de las ecuaciones de



cambio se realizan sobre un elemento de volumen lo suficientemente pequeño como para considerarlo diferencial con relación al volumen de la pastilla, pero todavía suficientemente grande como para considerar que los poros forman dentro de él una estructura microscópica indistinguible; a la pastilla podemos considerarla como constituyendo una única fase permeable al flujo de materia y energía. Claro está que las propiedades de transporte de esta fase “homogeneizada” tienen valores particulares, que lo designaremos como difusividad efectiva (D_{ief}) y conductividad térmica efectiva (k_{ef}).

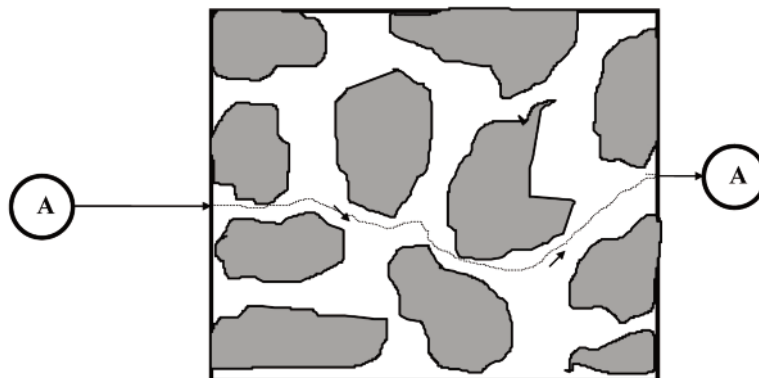


Figura 2.3: Sección transversal de un sólido poroso. En gris: sección de la fase sólida.

La difusividad efectiva de una sustancia “ i ” en esta fase dependerá del tipo de difusión (molecular, Knudsen, superficial, etc.), y de un factor E que tenga en cuenta la estructura y característica de los poros en el sólido poroso.

$$D_{ief} = D_i E \quad (2.44)$$

donde

$$E = \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (2.45)$$

Siendo ε la porosidad y τ la tortuosidad. Las magnitudes de D_{ief} son ($m_f^3 / m_p \cdot s$). La dimensión (m_f) se refiere a metro en el fluido, (m_p) metro de pastilla (fase homogeneizada), s segundo. A través de la porosidad ε (m_f^3 / m_p^3) tenemos en cuenta que no toda el área de flujo de la pastilla es útil (permeable) para la transferencia de materia, ya que ésta se realiza solo por los poros y no por la sección sólida (principio estereométrico). Si bien la porosidad es una relación entre el volumen de poros y volumen total de un sólido poroso; el principio estereométrico establece que si observamos una sección transversal de este sólido poroso, la relación entre área libre para el flujo (sección transversal de los poros) y la superficie total, es igual a la relación de volúmenes. De manera que si bien ε [=] volumen de poros/volumen total, el principio estereométrico establece que en forma similar, ε [=] sección transversal de poros/ sección transversal total.

El factor τ (m_f / m_p), tiene en cuenta los cambios de dirección de los poros como así también la falta de uniformidad en la sección transversal de los canales. El valor de τ es generalmente mayor que uno y para muchos catalizadores este varía entre 2 y 5 (para un medio poroso isotrópico el valor de τ teórico es $2^{1/2}$).

En la ecuación (2.44) es importante aclarar que difusividad es D_i y como puede estimarse.

2.4.1 Distintos casos que puede presentarse para el cálculo del coeficiente de Difusión en la estimación de la difusividad efectiva.

Llamaremos a la distribución de tamaño de poros: $distr. = f(r)$. Si no conocemos la distribución,



estimamos el radio medio de poros $\langle r \rangle$ como:

$$\langle r \rangle = \frac{2 V_g}{S_g} = \frac{2 \varepsilon}{\rho_p S_g} \quad (2.46)$$

Donde V_g es el volumen total de poros por gramo de catalizador, S_g la superficie específica y ρ_p la densidad de la pastilla catalítica. Claro que el radio medio de poros en el caso de un catalizador con distribución multimodal de poros creará un serio inconveniente, pues estará lejos de representar la situación real.

1) Si $distr. = f(r)$ o $\langle r \rangle$ es tal que $r_{\min} < \langle r \rangle < 30 \lambda$ (λ camino libre medio); la difusión será molecular:

$$D_i = D_{i,molecular} \quad (2.47)$$

y se calculará mediante la ecuación de Stefan-Maxwell, Wilke o binaria, según corresponda.

2) Si $distr. = f(r)$ es tal que: $50 \sigma < (r \text{ o } \langle r \rangle) < 0.05 \lambda$.

Siendo σ el diámetro molecular; la difusividad será del tipo Knudsen y se calculará como:

$$D_{i,K} = \sum_i D_{i,K}(r_i) \Psi(r_i) \quad (2.48)$$

con

$$\Psi(r_i) = \frac{V_{g,i}}{V_g} \quad (\text{Fracción de volumen de poros})$$

Siendo $V_{g,i}$ volumen de poros con radio (r_i) por gramo de catalizador.

Si solo conocemos $\langle r \rangle$, entonces:

$$D_{i,K} = D_{i,K}(\langle r \rangle) = \frac{2}{3} \langle r \rangle \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M_i}} \quad (2.49)$$

3) Si $distr. = f(r)$ es tal que involucra a los casos (1) y (2), entonces se utiliza la ecuación de Bosanquet.

$$D_i = \frac{1}{(1/D_{i,molecular}) + (1/D_{i,K})} \quad (2.50)$$

Si se conoce $distr. = f(r)$, entonces:

$$D_i = \sum_i \left[\frac{\Psi(r_i)}{(1/D_{i,molecular}) + (1/D_{i,K}(r_i))} \right] \quad (2.51)$$

Aunque se encontró que esta ecuación subestima los valores de las difusividades con un máximo del 20% cuando la relación $(r/\lambda) \approx 3$.

Para fluidos gaseosos, dado que la difusión tipo Knudsen es independiente de la presión total, ecuación (2.49), y la difusividad molecular es inversamente proporcional a ella, ecuación (2.20); el flujo difusivo será de primer orden con respecto a la presión, a bajos valores de esta (camino libre medio λ , grande, difusión Knudsen) y prácticamente de orden cero a altos valores de la presión.

4) Para la difusión a través de líquidos en medios porosos, como las moléculas en estado líquido están densamente empaquetadas (fase densa); la difusión será del tipo molecular. Si el radio del poro es comparable con σ (diámetro molecular); es decir para $\sigma/2r > 0.05$, se aplicará difusión configuracional o restringida.

5) En caso de que la difusión superficial sea importante; como en el caso planteado por Gomes y Fuller (1996) donde el aporte de ésta puede llegar al 20 % del flujo difusivo total en los poros; para incorporarla a la



difusividad efectiva debemos tener en cuenta que la densidad de flujo total para procesos en paralelo es:

$$\varphi_i = (\varphi_i)_V + (\varphi_i)_s \quad (2.52)$$

$$\varphi_i = -\frac{D_i \varepsilon}{\tau} \frac{dC_i}{dx} - \frac{2 D_{is} \varepsilon}{\langle r \rangle \tau_s} \frac{d(C_i)_s}{dx} \quad (2.53)$$

Donde $(C_i)_s$ es la concentración superficial de i y τ_s es el factor de tortuosidad para la difusión por la superficie del poro. La relación $(2 / \langle r \rangle)$ que es igual a la relación (S_g / V_g) debe introducirse para transformar el flujo difusivo en la superficie del poro en un flujo en el volumen del poro por unidad de sección transversal del mismo. Para gases, D_i es la difusividad molecular, Knudsen o de transición entre ambas según las características del sistema. Si nos encontramos en situación de difusión configuracional o restringida únicamente se considera dicha difusividad en forma global sin tener en cuenta ninguna otra. Lo mismo sucede con la difusión en zeolitas o para líquidos.

Ho y Strieder (1981) encontraron que para pastillas constituidas por esferas compactadas y parcialmente sinterizadas, el factor de tortuosidad superficial τ_s puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$\tau_s = \frac{6[1 - 0.5 \ln \varepsilon]^2}{[9 - 2 \ln \varepsilon]} \quad (2.54)$$

Analizando la ecuación de la densidad de flujo total incorporada la difusión superficial, para utilizar la misma fuerza impulsora es necesario conocer la relación entre la concentración superficial y la volumétrica; es decir:

$$K' = \frac{(C_i)_s}{C_i} \quad (2.55)$$

Esta constante de equilibrio, tiene dimensión de longitud.

De esta manera:

$$\varphi_i = -\left[\frac{D_i \varepsilon}{\tau} + \frac{2 D_{is} \varepsilon K'}{\langle r \rangle \tau_s} \right] \frac{dC_i}{dx} \quad (2.56)$$

o sea

$$D_{ief} = \frac{D_i \varepsilon}{\tau} + \frac{2 D_{is} \varepsilon K'}{\langle r \rangle \tau_s} \quad (2.57)$$

K' puede obtenerse a través de una isoterma de adsorción. Generalmente cuando se determina experimentalmente una isoterma de adsorción se expresa la relación como moles de adsorbato adsorbidos por unidad de masa de adsorbente (m_g) en función de la presión parcial del gas o su concentración en moles por unidad de volumen.

Si la isoterma de adsorción es del tipo Langmuiriana:

$$m_g = \frac{K_i C_i}{1 + K_i C_i} \quad \text{y} \quad K'_m = \frac{m_g}{C_i} \quad (2.58)$$

Por lo que K' o K'_m cambian punto a punto en función de C_i y considerando además que no existe ninguna interacción con los otros adsorbatos presentes (Langmuir).

La difusividad efectiva resultará en este último caso:



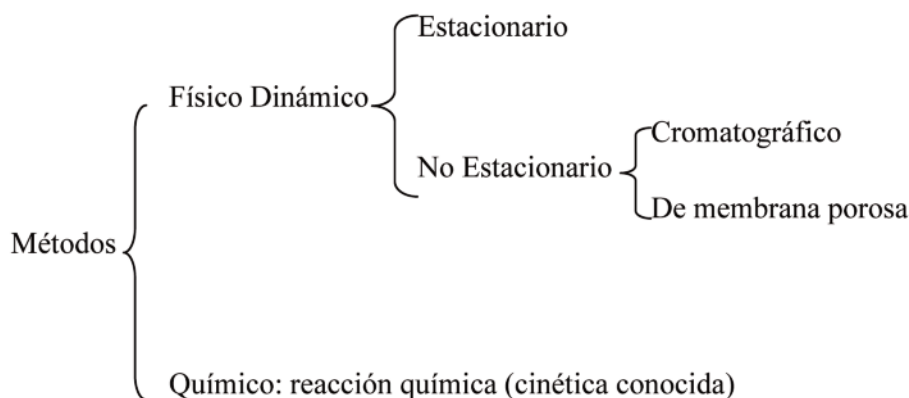
$$D_{ief} = \frac{D_i \varepsilon}{\tau} + \frac{2 D_{is} \varepsilon K'_m}{\langle r \rangle S_g \tau_s} \quad (2.59)$$

2.4.2. Factor de Tortuosidad

El valor del factor de tortuosidad se lo determina experimentalmente, aunque hoy existen algunos métodos para su estimación en casos particulares.

2.4.2.1. Métodos Experimentales

Detalles de los métodos y procedimientos pueden verse en van Deemter et al. (1956), Pazdernik y Schneider (1981), Burghardt, Rogut y Gotkowska (1988), Sotirchos (1992); Park y Do (1996).



En el diagrama anterior se indican los diferentes métodos experimentales existentes para determinar el factor de tortuosidad.

2.4.2.2. Métodos Físicos Dinámicos

Como guía general diremos que para el caso de la determinación mediante métodos físico dinámico:

En Estado Estacionario:

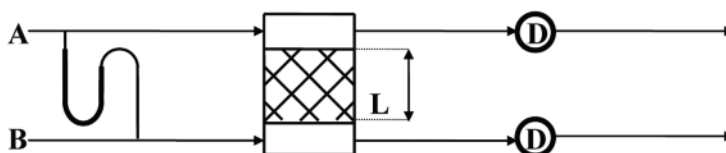


Figura 2.4: Celda con pastilla porosa de espesor L.

La densidad de flujo del componente A será:

$$\phi_A = -D_{Aef} \left(\frac{dC_A}{dx} \right) = - \left(\frac{P}{RT} \right) D_{Aef} \left[\frac{(y_{A2} - y_{A1})}{L} \right] \quad (2.60)$$

Siendo y_{A2} y y_{A1} las fracciones molares de A en la corriente B y A, respectivamente; las que se determinan en los puntos de detección D en ambas líneas.



En Estado No-estacionario

Cromatográfico:

Estos métodos consisten en inyectar un pulso de una sustancia convenientemente seleccionada (trazador *A*) a una corriente de un gas portador que fluye a través de un lecho fijo de pastillas catalíticas (columna cromatográfica). La sustancia *A* se transfiere de la fase gaseosa a la partícula sólida donde difunde a través de sus poros y se adsorbe y desorbe. Como consecuencia de estos procesos el pulso se dispersa. A partir de esta dispersión se obtiene la información para el cálculo de la difusividad efectiva y por lo tanto del factor de tortuosidad. Claro está que debe tenerse especial cuidado en tener en cuenta las resistencias externas de materia y energía como de la posible difusión longitudinal en el lecho.

A partir de la determinación de los momentos, el tiempo de retención medio, la variancia de las curvas de elución del pulso inyectado, las mismas determinaciones para la columna vacía, conociendo la longitud de la columna y la velocidad intersticial del fluido, se calcula la difusividad efectiva.

Se estableció que la velocidad mínima de flujo para que el efecto de la transferencia externa como de la difusión longitudinal en el lecho sea mínima es de aproximadamente 18 cm³/s.

Si bien experimentalmente el dispositivo es práctico y normalmente disponible; el tratamiento de los datos como de las condiciones en que se lleve a cabo la experiencia son muy complicadas y no simples como las otras que se indican.

De Membrana Porosa:

Dispositivo similar al estacionario (celda Wicke-Kallenbach):

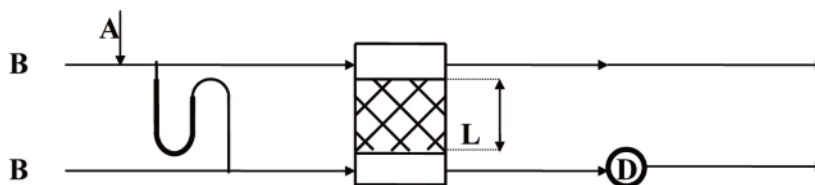


Figura 2.5: Celda Wicke-Kallenbach.

Una cuestión fundamental desde el punto de vista experimental es que los flujos en ambas ramas deben ser idénticos. El reactivo *A* es inyectado mediante un pulso. Utilizando el detector *D* se determina la cantidad de *A* que pasó a través del catalizador a la otra rama.

Así y considerando que el momento "*m_n*" de orden "*n*" se define como:

$$m_n = \int_0^{\infty} C(t) t^n dt \quad (2.61)$$

m₀ será:

$$m_0 = \frac{G S D_{Aef}}{F^2 L} \quad (2.62)$$

- con
- G:** moles de *A* introducidos
 - F:** flujo volumétrico
 - L:** espesor de la pastilla
 - S:** sección de la pastilla transversal al flujo.



Además:

$$\mu_1 = \frac{m_1}{m_0} = \frac{\int_0^{\infty} C(t) t dt}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (2.63)$$

$$\mu_1 = \frac{L^2 \varepsilon}{6 D_{Af}} \quad (2.64)$$

Siendo ε la porosidad total de la pastilla catalítica.

Técnicas de Respuesta de Frecuencia

Recientemente Reyes *et al.* (1993) publicaron la técnica de respuesta de frecuencia para medir coeficientes de difusión y adsorción en sólidos porosos.

El equipo que se utiliza consta de un recipiente ($\sim 150 \text{ cm}^3$) donde se coloca la muestra y se varía el volumen del sistema cerrado por medio de un fuelle de acero inoxidable ($\sim 2 \text{ cm}^3$). Este aumento y disminución sinusoidal de la presión y por ende de la concentración son registrados por transductores diferenciales de presión. La respuesta de la presión de este sistema cerrado a fluctuaciones sinusoidales en el volumen provee información cinética sobre los procesos de reacción, adsorción y difusión en estado estacionario, dentro de un sólido poroso. A través de esta técnica se determinan las velocidades de adsorción y desorción en estado estacionario y difusividades efectivas en condiciones típicas de reacción.

2.4.2.3. Método Químico

En este método se lleva a cabo una reacción química de cinética intrínseca conocida, en condiciones isotérmicas y sin limitaciones de transporte externo. Se mide experimentalmente r_{ef} y se calcula r_s ; a partir de estos datos y conociendo las dimensiones y geometría de la pastilla catalítica se calcula el factor de efectividad η experimental y con la relación $\eta = f(h)$ se determina h (módulo de Thiele). A partir de h , la difusividad efectiva.

Indudablemente que es mejor, y reducirá el margen de error, si la experimentación se lleva a cabo en condiciones de fuerte control difusivo interno ya que la relación, en ese caso, $\eta = f(h)$ es perfectamente conocida (ver ecuación 2.130).

2.4.3. Modelos de Estructuras Porosas. Simulación y Predicción de Difusividades Efectivas

Una de las mayores dificultades para definir un balance óptimo entre los procesos de difusión y reacción radica en que la difusividad efectiva en el sólido poroso no pueda ser determinada a través de alguna propiedad relacionada con el volumen de los poros.

En los últimos años se desarrollaron diferentes técnicas de simulación que pueden ser utilizadas en la caracterización de las propiedades físicas y de transporte de las estructuras porosas típicas de los catalizadores heterogéneos.

Entre los modelos más utilizados se encuentra el denominado Sistema Bethe, que provee una representación conveniente de los poros en una estructura porosa. El sistema Bethe describe a la estructura



porosa como un sistema de poros cilíndricos de diferentes dimensiones interconectados al azar y que obedecen algún arreglo topológico específico (Teoría de la Percolación).

El sistema Bethe está constituido por infinitas ramas sin reconexión y caracterizadas por un número de coordinación o conectividad “ z ”. La conectividad es el número de ramas que salen de cada nudo (Reyes, Iglesia y Jensen (1989)). A través de este sistema es factible obtener el coeficiente de difusión efectiva, aunque siempre queda el parámetro de conectividad z a establecer.

Otro modelo que puede ser tratado mediante una simulación de Monte Carlo es el Modelo de Estructura Tridimensional (Agregado de Esferas). Mediante la simulación de Monte Carlo es posible describir estructuras resultantes del agregado de esferas al azar, compactadas y/o sinterizadas.

La técnica sol-gel para preparar materiales cerámicos porosos consiste en producir micropartículas esféricas del material (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , etc.) de dimensiones del micrón o submicrón. El agregado de esas micropartículas para formar la pastilla catalítica puede hacerse por compactación (compresión) o sinterización. La estructura del material así obtenido puede ser simulado por computadora a través del método de Monte Carlo (Reyes e Iglesia (1991)).

Predicción

A través del sistema Bethe si bien puede lograrse una buena representación del sólido poroso, no es fácil de obtener la difusividad efectiva. Además de tener que conocer la porosidad y la distribución de tamaños de poros se debe resolver una ecuación integral no lineal y ajustar a los datos experimentales de porosidad y distribución y de esta manera encontrar el factor de conectividad.

Sin embargo, para el caso del modelo tridimensional generado por el agregado de esferas, si estas no son porosas, Reyes e Iglesia (1993), encontraron que la difusividad efectiva puede obtenerse a partir de:

$$D_{ief} = E D_i \quad (2.65)$$

Donde $E = E(\varepsilon)$ es una función topológica única para cualquier agregado de esferas compactadas o sinterizadas.

$$E(\varepsilon) = -0.016 + 0.22 \varepsilon + 0.94 \varepsilon^2 \quad (2.66)$$

Así mismo, demostraron que puede utilizarse la ecuación del cálculo del radio medio de poros $\langle r \rangle$ en función de la porosidad, superficie específica y densidad de la pastilla, valor que coincide sin mayor error con el real para sistemas compactados. Para los sistemas sinterizados el radio medio, así calculado, es un 25% mayor que el real.

En caso de régimen de transición entre difusión molecular y Knudsen puede utilizarse la ecuación de Bosanquet, indicando que esta subestima el valor de D_i en un 20% para $(r/\lambda) \approx 3$. Además encontraron que para agregados de esferas de diferentes tamaños, la funcionalidad de E con ε , permanece prácticamente inalterada (distribución Gaussiana de tamaños). Para distribuciones segregadas espacialmente, es decir microesferas que generan macroesferas, las que constituyen la pastilla (porosidad en las microesferas y otra entre macroesferas); si la relación $[d_{\text{micro}}/d_{\text{macro}} \sim 0.1]$ la microporosidad contribuye muy poco al transporte difusivo y puede considerarse la pastilla formada por las macroesferas. Sin embargo el radio medio calculado convencionalmente no es más representativo del sistema.

Un interesante trabajo donde se analiza un sistema de reacciones paralelo-consecutivas que se llevan a



cabo en un catalizador con estructura porosa tridimensional, puede consultarse en Gonzo (2002a).

Park y Do (1996) publicaron un excelente trabajo de revisión sobre determinaciones experimentales de difusividad efectiva mediante el método de la celda de difusión (difusión en membrana porosa).

2.4.4. Conductividad Térmica Efectiva

Los valores mínimo y máximo de la conductividad térmica efectiva (k_{ef}) de un sistema de dos fases, con conductividades térmicas de la fase sólida (k_s) y de la fluida (k_f) y porosidad (ε), vienen dado por las distribuciones en serie o en paralelo de las fases. El valor mínimo se obtiene con la distribución en serie, con la fase sólida y fluida formando capas normales a la dirección de flujo calórico.

En este caso:

$$k_{ef} = \frac{(k_s k_f)}{[\varepsilon k_s + (1-\varepsilon) k_f]} \quad (2.67)$$

El valor máximo se alcanza cuando la fase sólida y fluida están distribuidas en capas paralelas a la dirección del flujo y:

$$k_{ef} = k_s(1-\varepsilon) + k_f \varepsilon \quad (2.68)$$

El modelo “medio geométrico” supone una distribución al azar de las fases y la conductividad térmica efectiva viene dada por:

$$k_{ef} = k_f^\varepsilon k_s^{(1-\varepsilon)} \quad (2.69)$$

Las dos primeras ecuaciones están lejos de predecir razonablemente la conductividad efectiva de un sólido poroso, mientras que la ecuación (2.69) proporciona valores de (k_{ef}) algo más realistas.

Otras correlaciones propuestas para k_{ef} son:

$$k_{ef} = k_s \left(\frac{k_f}{k_s} \right)^{(1-\varepsilon)} \quad \text{y} \quad k_{ef} = k_s \left[\frac{(1-\varepsilon)}{(1+0.5\varepsilon)} \right] \quad (2.70)$$

Sin embargo, los valores experimentalmente determinados de k_{ef} caen sorpresivamente en un rango muy estrecho. Valores típicos de son:

$$5 \times 10^{-4} \quad \text{a} \quad 10 \times 10^{-4} \text{ cal/cm seg.K.}$$

Aunque provengan de pastillas formadas por materiales muy conductores o no (Satterfield, 1980, 1991). Así Tavman (1996) realizó una serie de experiencias preparando pastillas porosas de arena para construcción, como fase sólida, y aire como fase fluida. Utilizando el método del alambre caliente obtuvo valores de (k_{ef}) que oscilaron entre $5,2 \cdot 10^{-4}$ y $6,5 \cdot 10^{-4}$ cal/cm.s.K, para porosidades entre 0,35 y 0,45. No observándose correlación alguna con las ecuaciones para el cálculo de (k_{ef}) propuestas por diferentes investigadores; manteniéndose más bien constante. Tavman en 1991 planteó el método flash para la determinación experimental de la difusividad térmica.

En un artículo publicado en 2002, Gonzo, 2002b, se presentaron dos correlaciones generales para estimar la conductividad térmica efectiva de materiales granulares. Ambas están basada en la conocida ecuación de Maxwell, válida para la determinación de la (k_{ef}) de dispersiones diluidas de esferas en un medio continuo, y en la extensión de esta ecuación desarrollada por Chiew y Glandt (1983), que toma en cuenta interacciones de mayor orden entre las partículas. Las correlaciones están dadas en función de tres parámetros comúnmente utilizados en este tipo de estudios:



a) La relación entre las conductividades térmicas de las dos fases presentes en el sólido poroso:

$$\alpha_c = \frac{k_2}{k_1} \quad (2.71)$$

Donde k_1 y k_2 son las conductividades térmicas de la fase continua y de la fase dispersa (esferas o poros), respectivamente.

b) La polarizabilidad térmica reducida, definida como:

$$\beta_c = \frac{k_2 - k_1}{k_2 + 2 k_1} = \frac{\alpha_c - 1}{\alpha_c + 2} \quad (2.72)$$

y

c) La fracción en volumen ϕ de la fase dispersa.

Una de las correlaciones presentadas por Gonzo (2002b) permite estimar con muy buena precisión, conductividades efectivas de materiales porosos de media densidad ($0.10 < \phi < 0.85$) con relación de conductividades térmicas en el rango $10^{-3} \leq \alpha_c \leq 2 \times 10^4$. Esta es:

$$\frac{k_{ef}}{k_1} = \frac{1 + 2 \beta_c \phi + (3 \beta_c^3 - 0,1 \beta_c) \phi^2 + 0,05 \phi^3 \exp(4,5 \beta_c)}{(1 - \beta_c \phi)} \quad (2.73)$$

Tabla 2.2
Comparación entre valores estimados y experimentales de (k_{eff}/k_1) .
Materiales de densidad media. ($0,15 < \phi < 0,85$)

ϕ	k_1 W/m.K	k_2 W/m.K	α_c	(k_{eff}/k_1) Estimado	(k_{eff}/k_1) Experimen.	Sistema
0.563	0.0261	0.418	16.0	5.1	5.23	Aire - Carbón
	0.1927		2.17	1.60	1.53	H ₂ - Carbón
0.575	0.0242	18	743.8	8.4	10.8	Aire - Carburo de Si
	0.1387		129.8	7.9	5.1	He- Carburo de Si
0.63	0.0332	1.858	56.0	9.3	9.8	Air - Sand
0.55	0.0257	1.424	55.4	6.5	6.6	SiO ₂ gel
0.14	20	0.026	$1.3 \cdot 10^{-3}$	0.80	0.77	Aire en Alumina
0.55				3.6	4.0	Alumina
0.725	0.0260	0.21	8.1	5.7	6.6	Behmite
0.866				8.8	8.3	Powder
0.43				4.1	3.8	Acrylic res.
0.77	0.0311	0.45	14.5	10.1	9.8	Aire/Ni/W catalizador
0.655	0.0311	0.293	9.4	5.2	5.7	Aire/Cr/Al catalizador
0.71	0.0311	0.243	7.8	5.3	4.45	Aire/Co/Mo catalizador
0.655	0.0311	0.36	11.6	5.8	5.8	Aire/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ /catal.
0.70	0.0311	0.21	6.8	4.6	4.2	Aire/Pt/Al ₂ O ₃ /catal.
0.59	0.026	427	$1.64 \cdot 10^4$	9.2	9.3	Plata en Polvo
0.71				15.1	17.0	



Para materiales porosos de alta densidad ($\phi \geq 0,9$), provenientes de la compactación de metales en polvo o espumas poliméricas, debe utilizarse la segunda correlación dada por Gonzo (2002b) para la predicción de k_{ef} :

$$\frac{k_{ef}}{k_1} = \alpha_c \frac{[1 + 2 \beta_c' (1 - \phi)]}{[1 - \beta_c' (1 - \phi)]} \quad (2.74)$$

Siendo en este caso:

$$\beta_c' = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + 2 k_2} = \frac{1 - \alpha_c}{1 + 2 \alpha_c} \quad (2.75)$$

Estas correlaciones predicen valores de k_{ef} que concuerdan muy bien con los valores determinados experimentalmente en el amplio rango de valores de α_c antes indicado. Estos modelos incluyen todo tipo de sistemas porosos desde “celdas de aire” (espumas) hasta sólidos granulares (placas obtenidas por compactación de polvos metálicos).

En las Tablas 2.2 y 2.3, se comparan los valores de $\left(\frac{k_{ef}}{k_1}\right)$ estimados mediante las correlaciones antes indicadas, con datos experimentales. En la Tabla 2.2, se comparan valores experimentales con valores estimados para materiales de densidad media ($0.15 < \phi < 0.85$), mientras que en la Tabla 2.3, se comparan valores para materiales de alta densidad ($\phi > 0.85$).

Tabla 2.3
Comparación entre valores estimados y experimentales de (k_{eff}/k_1) . Materiales de alta densidad.

ϕ	k_1 W/m.K	k_2 W/m.K	α_c	β_c'	(k_{eff}/k_1) Estimado	(k_{eff}/k_1) Experimen	Sistema
0.9	0.0257	30	1167.3	-0.5	1000.9	992	Acero 304L, polvo
0.925	0.0257	48.3	1879.4	-0.499	1675	1606	Aleación Ni polvo
0.959	0.1125	0.0257	0.228	0.5296	0.245	0.26	Espuma Polistireno
0.945	3.632	0.0257	$7.1 \cdot 10^{-3}$	0.9791	$8.3 \cdot 10^{-3}$	$9.5 \cdot 10^{-3}$	Espuma de vidrio
0.929	0.8648	0.0261	$3.02 \cdot 10^{-2}$	0.9146	0.0365	0.0379	Espuma de Res.Epoxy

2.5. Balance de Materia y Energía en la Pastilla Catalítica

Dado que generalmente las velocidades de las reacciones catalíticas heterogéneas vienen dadas por unidad de superficie (r_a), y como en las ecuaciones de cambio es necesaria la velocidad por unidad de volumen (r_v) de fase (pastilla), ambas están relacionadas de la siguiente forma:

$$r_v = r_a S_g \rho_p \quad (2.76)$$

Basándose en lo expuesto y considerando que:

- a) La pastilla se encuentra sumergida en un ambiente fluido de composición constante.
- b) Régimen estacionario.



- c) La superficie externa de la pastilla es despreciable comparada con la superficie interna.
- d) No hay flujos convectivos a través de la pastilla.
- e) Las difusividades efectivas de los componentes y la conductividad efectiva de la pastilla son constantes.
- f) Son conocidas las concentraciones y la temperatura sobre la superficie externa de la pastilla.

Las ecuaciones de balance de materia como de energía resultan:

$$D_{efi} \nabla^2 C'_i + R_i = 0 \quad (2.77)$$

$$k_{ef} \nabla^2 T' + (-\Delta H) r_V = 0 \quad (2.78)$$

Las que están sujetas, tal como puede apreciarse en la figura 2.6, a las siguientes condiciones de contorno.

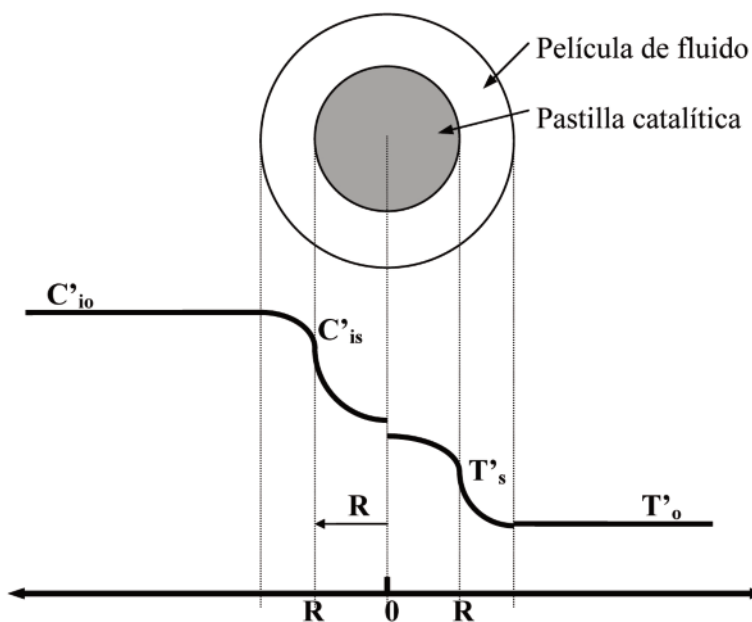


Figura 2.6: Pastilla catalítica porosa en el seno de una fase fluida. Perfiles de concentración y temperatura (reacción exotérmica).

Sobre la superficie externa de la pastilla (interfase):

$$C'_i = C'_{is} \quad T' = T'_s \quad (2.79)$$

En algún punto central por simetría

$$\nabla C'_i = 0 \quad \text{y} \quad \nabla T = 0 \quad (2.80)$$

La resolución de estas ecuaciones diferenciales nos permite obtener los perfiles de concentración y temperatura en la pastilla catalítica. Sin embargo toda esa información no es necesaria para encarar los problemas habituales de diseño y análisis de reactores. Efectivamente, solo se necesitan los flujos a través de la interfase para resolverlos.

Como la velocidad de reacción mensurable experimentalmente es aquella promedio en toda la pastilla (r_{ef}).



$$r_{ef} = \left(\frac{1}{V_p} \right) \int_{V_p} r \, dV \quad (2.81)$$

definimos un factor de efectividad (η) como la relación entre la velocidad de reacción promedio en la pastilla y la velocidad evaluada con las condiciones existentes sobre la superficie externa de la pastilla. Es decir entre la velocidad efectiva y la que existiría si no existieran limitaciones algunas de transporte en la pastilla.

$$\eta = \frac{r_{ef}}{r_s} \quad (2.82)$$

La densidad de flujo de materia de la especie i , a través de la superficie externa de la pastilla, vendrá dada por:

$$\varphi_{mi} = r_{ef} \frac{V_p}{S_x} \quad (2.83)$$

Donde S_x es la superficie externa de la pastilla y V_p el volumen de la misma.

En la ecuación (2.81)

$$\frac{dV}{V_p} = (n+1) x^n \, dx \quad (2.84)$$

Aquí, x es la longitud característica normalizada y “ n ” define la geometría del sistema ($n = 0$ plana, $n = 1$ cilíndrica, $n = 2$ esférica).

Para resolver el problema es conveniente adimensionalizar las ecuaciones de cambio (2.77) y (2.78), tomando un componente como guía; que es el limitante del sistema reaccionante. Si a la sustancia guía la llamamos “ A ”, entonces:

$$\nabla^{*2} C_A = h^2 r^* \quad (2.85)$$

$$\nabla^{*2} C_i = h^2 \Gamma_i r^* \quad (2.86)$$

$$\nabla^{*2} T = -\beta h^2 r^* \quad (2.87)$$

con:

$$C_A = \frac{C'_A}{C'_{As}} \quad C_i = \frac{C'_i}{C'_{is}} \quad T = \frac{T'}{T'_s} \quad \nabla^* = L \nabla \quad r^* = \frac{r_V}{r_s} \quad (2.88)$$

$$h^2 = \frac{L^2 r_s}{D_{Aef} C'_{As}} \quad \Gamma_i = - \left[\frac{D_{Aef} C'_{AS}}{D_{ief} C'_{is}} \right] \alpha_i \quad (2.89)$$

$$y \quad \beta = \frac{D_{Aef} C'_{As} (-\Delta H)}{k_{ef} T'_s} \quad (2.90)$$

Habiendo considerado al coeficiente estequiométrico de la sustancia guía: $\alpha_A = -1$

El parámetro h es denominado Módulo de Thiele, mientras que a β se lo conoce como el Número de Prater.



Las condiciones de contorno, en el sistema adimensionalizado, son:

$$\nabla^* C_A = \nabla^* C_i = 0 \quad \text{en el centro de la pastilla} \quad (2.91)$$

y

$$C_A = C_i = T = 1 \quad \text{en la superficie externa de la pastilla} \quad (2.92)$$

La resolución de este sistema de ecuaciones no es fácil, pero se reduce en gran manera realizando el procedimiento siguiente.

A partir de las ecuaciones (2.85), (2.86) y (2.87), podemos concluir que:

$$\nabla^{*2} C_i = \Gamma_i \nabla^{*2} C_A \quad (2.93)$$

y

$$\nabla^{*2} T = -\beta \nabla^{*2} C_A \quad (2.94)$$

Resolviéndolas, teniendo en cuenta las condiciones de contorno (2.91; 2.92), obtenemos:

$$C_i = \Gamma_i (C_A - 1) + 1 \quad (2.95)$$

$$T = \beta (1 - C_A) + 1 \quad (2.96)$$

De manera que todo el sistema se reduce ahora a la resolución de una sola ecuación diferencial (si es que hay solo una reacción global) que es:

$$\nabla^{*2} C_A = h^2 r^*(C_A) \quad (2.97)$$

La expresión de la velocidad de reacción adimensional, $r^*(C_A)$, es solo función de la concentración del componente guía, pues la de los otros componentes como la temperatura son función de C_A según ecuaciones (2.95) y (2.96) respectivamente.

Así el factor de efectividad puede calcularse de acuerdo a:

$$\eta = \frac{r_{ef}}{r_s} = \left(\frac{1}{V_p}\right) \int_{V_p} r^* dV = (n+1) \int_0^1 r^* x^n dx \quad (2.98)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (2.81):

$$\int_{V_p} r_V dV = V_p r_{ef} = \eta V_p r_s \quad (2.99)$$

Con esto, la ecuación de cambio en la pastilla, ecuación (2.77), puede integrarse utilizando el teorema de Gauss:

$$\int_{V_p} D_{Aef} \nabla^2 C'_A dV + \int_{V_p} R_A dV = \int_{S_x} D_{ief} \nabla C'_A dS + \alpha_A \int_{V_p} r_V dV = 0 \quad (2.100)$$

$$D_{Aef} (\nabla C'_A)_{Supext} Sx = -\alpha_A \eta r_s V_p \quad (2.101)$$

y también

$$k_{ef} (\nabla T')_{Supext} Sx = -(-\Delta H) \eta r_s V_p \quad (2.102)$$

Teniendo en cuenta las variables adimensionales definidas y adoptando $\alpha_A = -1$:

$$\eta = \left[\frac{(n+1)}{h^2} \right] (\nabla^* C_A)_{Supext} \quad (2.103)$$



y en función de los otros componentes:

$$\eta = - \left[\frac{(n+1)}{\Gamma_i h^2} \right] (\nabla^* C_i)_{Supext} \quad (2.104)$$

2.5.1. Casos Particulares

Reacción de primer orden

La ecuación diferencial (2.97) tiene solución analítica para muy pocos casos.

Para una reacción de primer orden irreversible que se lleva a cabo isotérmicamente en una pastilla plana, la ecuación a resolver es:

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} = h^2 C_A \quad (2.105)$$

Ya que: $r^* = \frac{r}{r_s} = \frac{k C'_A}{k C'_{As}} = C_A$

La solución de la ecuación diferencial (2.105), en función del factor de efectividad es:

$$\eta = \frac{Tagh(h)}{h} \quad (2.106)$$

Para la misma reacción pero en una pastilla esférica la solución es:

$$\eta = \left(\frac{3}{h} \right) \left[\frac{1}{Tagh(h)} - \frac{1}{h} \right] \quad (2.107)$$

En las ecuaciones (2.106) y (2.107), se utilizo la sigla *Tagh* para indicar la tangente hiperbólica del argumento entre paréntesis.

Soluciones asintóticas

Para cualquier otro tipo de cinética y especialmente para casos no isotérmicos la ecuación (2.97) no tiene solución analítica impidiéndonos obtener la relación η vs. h . Sin embargo, es posible obtener las soluciones para casos asintóticos. Así por ejemplo, la ecuación (2.97), para el caso de geometría esférica, es:

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} + \left(\frac{2}{x} \right) \frac{dC_A}{dx} = h^2 r^* \quad (2.108)$$

Cuando el parámetro h (módulo de Thiele) toma valores elevados, ($h \gg 2$), podemos definir una nueva variable:

$$z = h(1-x) \quad (2.109)$$

De aquí:

$$dx = -\frac{dz}{h} \quad y \quad dx^2 = \frac{dz^2}{h^2} \quad (2.110)$$

Por lo tanto la ecuación diferencial (2.108), queda:

$$h^2 \frac{d^2 C_A}{dz^2} - \left[\frac{2h}{(1-z/h)} \right] \frac{dC_A}{dz} = h^2 r^* \quad (2.111)$$

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} - \left[\frac{2}{h(1-z/h)} \right] \frac{dC_A}{dz} = r^* \quad (2.112)$$

Para valores de h muy grandes ($h \rightarrow \infty$) la ecuación resulta:



o sea
$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} = r^* \quad (2.113)$$

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} = h^2 r^* \quad (2.114)$$

que es la ecuación diferencial de balance para el caso de geometría plana.

Es decir que para altos valores de h ($h \rightarrow \infty$) la solución del sistema se reduce a la correspondiente a geometría plana, por lo tanto se obtendrá la misma solución para todas las geometrías.

En este caso ($h \rightarrow \infty$), si definimos (sustitución de Clairout):

$$P = \frac{dC_A}{dx} \quad (2.115)$$

Entonces:

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} = \frac{dP}{dx} = \left(\frac{dP}{dC_A} \right) \left(\frac{dC_A}{dx} \right) = P \frac{dP}{dC_A} = \left(\frac{1}{2} \right) \frac{dP^2}{dC_A} \quad (2.116)$$

Con la condición de contorno:

$$\frac{dC_A}{dx} = 0 \quad \text{en } x = 0 \text{ (centro)} \quad (2.117)$$

o sea

$$P = 0 \quad \text{en } x = 0$$

De esta manera la ecuación (2.114) resulta:

$$\left(\frac{1}{2} \right) \frac{dP^2}{dC_A} = h^2 r^* \quad \frac{dP^2}{dC_A} = 2 h^2 r^* \quad (2.118)$$

Integrando entre el centro y el borde externo de la pastilla:

siendo
$$\int_{P=0}^P dP^2 = 2 h^2 \int_{C_A(x=0)}^{C_A=1} r^* dC_A \quad (2.119)$$

$$C_A \text{ (centro, } x = 0) \left\{ \begin{array}{l} C_A = C_{Aeq} \text{ (reacción reversible)} \\ C_A = 0 \text{ (reacción irreversible)} \end{array} \right. \quad (2.120)$$

El valor de C_{Aeq} , en el caso de reacciones reversibles, se la obtiene de la solución de C_A para:

$$r^*(C_A) = 0 \quad (2.121)$$

Al resolver la ecuación (2.119) obtenemos:

$$P^2(x=1) = 2 h^2 \int_{C_{Aeq}}^1 r^* dC_A \quad (2.122)$$

$$P(x=1) = \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{x=1} = \left[2 h^2 \int_{C_{Aeq}}^1 r^* dC_A \right]^{1/2} \quad (2.123)$$

y según la definición de η , ecuación (2.103)



$$\eta = \left[\frac{(n+1)}{h^2} \right] (\nabla C_A)_{x=1} = \left[\frac{(n+1)}{h^2} \right] \left[2 h^2 \int_{C_{Aeq}}^1 r^* dC_A \right]^{1/2} \quad (2.124)$$

$$\eta = \frac{(n+1) \alpha}{h} \quad (2.125)$$

Con α igual a:

$$\alpha = \left[2 \int_{C_{Aeq}}^1 r^* dC_A \right]^{1/2} \quad (2.126)$$

Ahora bien si definimos

$$h^* = \frac{h}{(n+1)} \quad (2.127)$$

Entonces la (2.125) resulta:

$$\eta = \frac{\alpha}{h^*} \quad (2.128)$$

Ecuación donde queda establecido el factor de efectividad normalizado para toda geometría (Aris, Petersen). Si definimos:

$$h^{\otimes} = \frac{h^*}{\alpha} = \frac{h}{[(n+1) \alpha]} \quad (2.129)$$

$$\eta = \frac{1}{h^{\otimes}} \quad (2.130)$$

A partir de la ecuación (2.130) obtenemos el factor de efectividad normalizado para toda geometría y generalizado para todo tipo de cinética.

Claro que debemos recalcar que la ecuación (2.130) es válida para $h^{\otimes} \rightarrow \infty$ (Bischoff).

Una cuestión interesante de puntualizar es de que la ecuación (2.130) es válida (o bien se cumple con errores menores del 3%) para valores de $h^{\otimes} \geq 2$. (Gottifredi y Gonzo, 1987) demostraron, mediante un método de perturbación, que es posible obtener la solución para el factor de efectividad para bajos valores de h ($h \rightarrow 0$).

Bajo estas condiciones, ($h \rightarrow 0$) el perfil de concentración del reactivo guía, como el de cualquier otro componente del sistema, es prácticamente plano (derivada prácticamente nula en función de la dimensión espacial de la pastilla), de manera que puede sugerirse la siguiente serie como solución aproximada para el perfil de concentración del componente guía:

$$C_A = 1 + A_1(x) h^2 + O(h^4) \quad (2.131)$$

(Considerando términos del orden de hasta h^2 en la perturbación).

Teniendo en cuenta las condiciones de contorno (2.91; 2.92)); la función $A_1(x)$ debe cumplir que:

$$\begin{aligned} A_1 &= 0 & \text{en} & \quad x = l \\ \frac{dA_1}{dx} &= 0 & \text{en} & \quad x = 0 \end{aligned} \quad (2.132)$$



Reemplazando la solución (2.131) en la ecuación de balance para el reactivo guía, ecuación (2.97), para cualquier geometría de pastilla (n):

$$\left(\frac{1}{x^n}\right)\left(\frac{d}{dx}\right)x^n\left(\frac{dC_A}{dx}\right) = h^2 r^*(C_A) \quad (2.133)$$

Obtenemos:

$$\left(\frac{1}{x^n}\right)\left(\frac{d}{dx}\right)x^n h^2\left(\frac{dA_1}{dx}\right) = h^2 r^*(C_A) \quad (2.134)$$

Expandiendo $r^*(C_A)$ en serie de Taylor; alrededor del punto $C_A = 1$:

$$r^* = 1 + r^{*'}(1)(C_A - 1) + O(h^4)$$

Pero de acuerdo a la ecuación (2.131)

$$(C_A - 1) = A_1(x) h^2$$

Y por lo tanto

$$r^* = 1 + h^2 r^{*'}(1) A_1 + O(h^4) \quad (2.135)$$

Donde $r^{*'}(1)$ es la derivada primera de r^* con respecto de C_A evaluada en $C_A = 1$.

Reemplazando en la anterior y agrupando términos de igual potencia de h (parámetro de perturbación); obtenemos la ecuación diferencial:

$$\left(\frac{d}{dx}\right)x^n\left(\frac{dA_1}{dx}\right) = x^n \quad (2.136)$$

Resolviendo la ecuación (2.136), con las condiciones de contorno (2.132) obtenemos el perfil de C_A , ecuación (2.131), en función de la coordenada x .

Utilizando la definición de η dada por la ecuación (2.98), obtenemos el factor de efectividad para el caso en que los valores del módulo de Thiele tiendan a cero, $h \rightarrow 0$.

$$\eta = (n + 1) \int_0^1 r^* x^n dx \quad (2.137)$$

$$\eta = (n + 1) \int_0^1 [1 + h^2 A_1(x) r^{*'}(1)] x^n dx \quad (2.138)$$

$$\eta = 1 - \sigma_1 h^2 \quad (2.139)$$

con

$$\sigma_1 = - (n + 1) \int_0^1 A_1(x) r^{*'}(1) x^n dx \quad (2.140)$$

La ecuación (2.139) es la fórmula de cálculo de η para el caso de $h \rightarrow 0$.

Teniendo en cuenta que $r^{*'}(1)$ es una constante, Gottifredi et al. (1986) demostraron que el coeficiente σ_1 , puede obtenerse a partir de la relación:

$$\frac{\sigma_1}{r^{*'}(1)} = (n + 1) \int_0^1 x^{-n} \left[\int_0^x x^n dx \right]^2 dx \quad (2.141)$$



Si utilizamos el modulo de Thiele generalizado para todo tipo de geometría de pastilla y expresión cinética de la reacción química (h^{\otimes}), definiendo:

$$\sigma_1^* = \sigma_1 (n + 1)^2 \alpha^2 \quad (2.142)$$

El factor de efectividad, válido para $h \rightarrow 0$, vendrá dado por:

$$\eta = 1 - \sigma_1^* h^{\otimes 2} \quad (2.143)$$

2.5.2. Distribución no-uniforme de Actividad Catalítica en la Pastilla

En el proceso de preparación de un catalizador, en los primeros tiempos, se trató de que el material activo catalíticamente se encontrara lo más uniformemente distribuido en la pastilla (soporte). Sin embargo hoy en día se busca desarrollar métodos de preparación con los cuales obtener catalizadores con una distribución de actividad catalítica tal que optimice el proceso en el cual se utilizará. Demás está decir que justamente la distribución uniforme es la más difícil de lograr (Au *et al.* (1995); Li *et al.* (1994); Gottifredi y Gonzo (1994)).

Por ello es que resulta de interés el poder tener en cuenta la distribución de actividad catalítica que posee un determinado catalizador en el cálculo del factor de efectividad, pues a través de este parámetro se diseñará o simulará el proceso; teniendo en cuenta no solo la cinética de la reacción, la geometría de la pastilla, la condición térmica de la reacción (iso, exo o endotérmica) sino también el tipo de distribución del catalizador en el soporte.

Para tener en cuenta la distribución de actividad catalítica $f(x)$ en la pastilla, debemos introducir en la ecuación diferencial adimensional del balance de materia para el componente guía, ecuaciones (2.97) o (2.133), la función normalizada de la distribución; es decir que $f(x)$ debe cumplir que:

$$(n + 1) \int_0^1 f(x) x^n dx = 1 \quad (2.144)$$

Definido de esta manera, nos permitirá comparar el efecto de las distintas distribuciones de una misma cantidad de material activo (sitios activos disponibles) de catalizador en el soporte; sobre el factor de efectividad.

Así entre los diferentes tipos de distribución que se obtienen o pueden prepararse experimentalmente se encuentran los siguientes, (Gonzo y Gottifredi, 1998):

a) $f(x) = 1$ $1 \geq x \geq 0$ Uniforme (2.145)

b) $f(x) = \left(\frac{5}{3}\right) x^2$ $1 \geq x \geq 0$ Perfil parabólico (2.146)

c) $f(x) = 1,522$ $1 \geq x \geq 0,7$ Perfil uniforme en cáscara externa (2.147)

d) $f(x) = 4,171(x - 0,3)^2$ $1 \geq x \geq 0,3$ Parabólico en cáscara externa (2.148)

e) $f(x) = 3 - \frac{5}{2} x^2$ $1 \geq x \geq 0$ Parabólico creciente hacia el centro (2.149)

Teniendo en cuenta distribución no uniforme de actividad catalítica, la ecuación de balance para el componente guía, será:



$$\frac{1}{x^n} \frac{d}{dx} x^n \frac{dC_A}{dx} = h^2 f(x) r^*(C_A) \quad (2.150)$$

Considerando la definición de η , la ecuación (2.98) se transformará en:

$$\eta = (n+1) \int_0^1 f(x) r^* x^n dx \quad (2.151)$$

En la figura 2.7 se esquematizan los distintos casos de distribución de sitios activos en pastillas catalíticas.

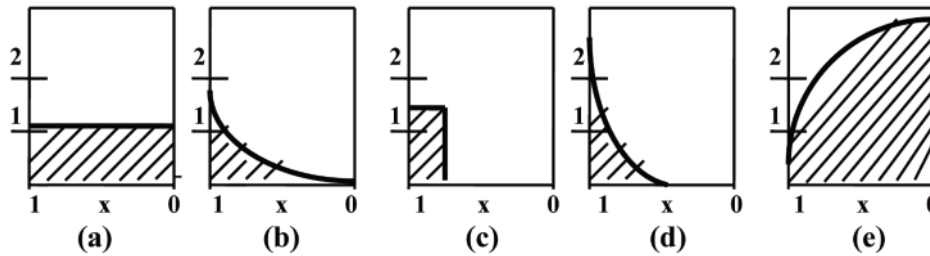


Figura 2.7: Distintos tipos de distribución de centros activos.
($x = 0$, centro de la partícula catalítica; $x = 1$, borde externo de la pastilla)

Las soluciones asintóticas, considerando distribución no uniforme de actividad catalítica, serán:

Para altos valores de h ($h \rightarrow \infty$):

$$\eta = \frac{(n+1) \alpha}{h} \quad (2.152)$$

con

$$\alpha = \left[2 f(1) \int_{C_{Aeq}}^1 r^* dC_A \right]^{1/2} \quad (2.153)$$

Mientras que para $h \rightarrow 0$, la ecuación (2.136) se modifica según:

$$\frac{d}{dx} x^n \frac{dA_1}{dx} = x^n f(x) \quad (2.154)$$

Resultando la ecuación (2.139) en:

$$\sigma_1 = -(n+1) \int_0^1 A_1(x) r^{*'}(1) f(x) x^n dx \quad (2.155)$$

La ecuación (2.141), para tener en cuenta distintos tipos de distribución, se transforma en:

$$\sigma = \frac{\sigma_1}{r^{*'}(1)} = (n+1) \int_0^1 x^{-n} \left[\int_0^x x^n f(x) dx \right]^2 dx \quad (2.156)$$

Así establecemos por separado la influencia de la geometría de la pastilla y del tipo de distribución (a través de σ_1) y de la cinética de la reacción (a través de $r^{*'}(1)$).

Algunos valores de σ que corresponden a distintas geometría y distribuciones se indican en la Tabla 2.4.



Tabla 2.4: Valores de σ para diferentes $f(x)$ y n

Distribución	Plana ($n=0$)	Cilíndrica ($n=1$)	Esférica ($n=2$)
Uniforme $f(x) = 1$	1/3	1/8	1/15
Lineal $f(x) = a.x$	1/5	1/12	1/21
Parabólica $f(x) = b.x^2$	1/7	1/16	1/27

Para observar la importancia que tiene considerar la distribución de actividad catalítica en la pastilla, como ejemplo en la Tabla 2.5, se muestra como varía el factor de efectividad con el módulo de Thiele para el caso de una reacción química con cinética tipo Michaelis-Menten que se lleva a cabo en una pastilla de geometría esférica e isotérmica.

El factor de efectividad se calculó utilizando la ecuación (2.163).

En este caso
$$r = \frac{k_o C'_A}{1 + K_M C'_A} \quad (2.157)$$

y
$$r^* = \frac{(1+K) C_A}{1+K C_A} \quad \text{y} \quad r^{*(1)} = \frac{1}{1+K} \quad (2.158)$$

Siendo
$$C_A = \frac{C'_A}{C'_{As}} \quad \text{y} \quad K = K_M C'_{As} \quad (2.159)$$

En la Tabla 2.5, muestra los valores de η en función de h (módulo de Thiele) para las distribuciones: uniforme, lineal, parabólica (cuyas características fueron dadas en la Tabla 2.4) y uniforme en cáscara ($0,7 \leq x \leq 1$), ($\sigma = 1/30,896$; $f(1) = 1,522$). Datos correspondientes a un valor de la constante adimensional $K = 1$.

Los valores indicados en la Tabla 2.5, son elocuentes en cuanto a la importancia de considerar la distribución de los sitios activos en el catalizador. Así, y especialmente en zona de fuerte control difusional interno (altos valores de h), el factor de efectividad puede diferir en el orden del 30% entre los correspondientes a una distribución uniforme a una parabólica. Sin embargo las diferencias observadas entre las correspondientes a distribución uniforme en cáscara y parabólica, pueden considerarse dentro del orden del error experimental teniendo en cuenta los errores que normalmente se cometen en las determinaciones experimentales de estos procesos.

Tabla 2.5: Factor de efectividad para distintas distribuciones de actividad catalítica. Cinética Michaelis-Menten. $K = 1$. Geometría esférica.

h	Uniforme	Lineal	Parabólica	Unif. Cáscara.
0,1	0,9997	0,9998	0,9998	0,9998
0,5	0,9918	0,9941	0,9954	0,9960
0,8	0,9793	0,9851	0,9883	0,9897
1	0,9681	0,9769	0,9819	0,9840
1,5	0,9319	0,9499	0,9604	0,9646
2	0,8870	0,9153	0,9323	0,9386
2,5	0,8370	0,8753	0,8991	0,9069
3,5	0,7341	0,7877	0,8235	0,8316
5	0,5961	0,6594	0,7059	0,7080
10	0,3307	0,3801	0,4222	0,4078
20	0,1662	0,1919	0,2145	0,2050



2.5.3. Solución General

(Válida para todo valor de h , para Diferentes Geometrías y distribución de actividad catalítica en el catalizador y toda forma de Expresión Cinética)

Si bien solo es posible obtener solución para el factor de efectividad para casos particulares y simples, o bien solución para situaciones asintóticas ($h \rightarrow 0$, $h \rightarrow \infty$), recientemente se demostró que es factible obtener la solución general que cubra todo tipo de cinética para la reacción química como de geometría de pastilla catalítica utilizando las soluciones asintóticas y ensamblando las mismas con una expresión analítica de η versus h .

Así, S. Churchill (1977), D. Luss (1980) y Gottifredi y Gonzo (1983), propusieron algunas expresiones racionales de ensamble las cuales presentaban algunas dificultades en la determinación de los parámetros de las mismas.

Gottifredi, Gonzo y Quiroga (1986) presentaron una expresión de ensamble que no presenta dificultades y además sus parámetros son fácilmente determinables.

Sobre la base de las soluciones asintóticas para el factor de efectividad, ecuaciones (2.130) y (2.143):

$$\eta = \frac{1}{h^{\otimes}} \quad \text{para } h^{\otimes} \rightarrow \infty \quad \text{y} \quad \eta = 1 - \sigma_1^* h^{\otimes 2} \quad \text{para } h^{\otimes} \rightarrow 0$$

se propuso como expresión de ensamble:

$$\eta = \left\{ h^{\otimes 2} + \exp(-a h^{\otimes 2}) \right\}^{-1/2} \quad \text{o} \quad \eta = \frac{1}{\sqrt{h^{\otimes 2} + \exp(-a h^{\otimes 2})}} \quad (2.160)$$

Con la condición de que el parámetro "a" debe ser igual o mayor que cero: $a \geq 0$.

Vemos que la ecuación (2.160), para $h^{\otimes} \rightarrow \infty$, tiende a:

$$\eta = \frac{1}{h^{\otimes}} \quad (2.161)$$

O sea coincide exactamente con la ecuación correspondiente a la solución asintótica para $h^{\otimes} \rightarrow \infty$, (2.130).

Mientras que para $h^{\otimes} \rightarrow 0$, y teniendo en cuenta que:

$$\exp(-a h^{\otimes 2}) \approx 1 - a h^{\otimes 2} \quad (2.162)$$

Que reemplazando en la ecuación (2.160), obtenemos:

$$\eta = \left[h^{\otimes 2} + 1 - a h^{\otimes 2} \right]^{-1/2} = \left[1 + (1-a) h^{\otimes 2} \right]^{-1/2} \quad (2.163)$$

Expandiendo a la ecuación anterior en serie (binomio de Newton $(a+b)^n$), considerando términos de orden hasta $h^{\otimes 2}$, resulta:

$$\eta = 1 - \left(\frac{1}{2} \right) (1-a) h^{\otimes 2} \quad (2.164)$$

Comparando la ecuación (2.164) con la (2.143), observamos que:

$$\sigma_1^* = \frac{(1-a)}{2} \quad (2.165)$$



De donde

$$a = 1 - 2 \sigma_1^* \quad (2.166)$$

Con la única restricción que para: $a < 0$ debe tomarse $a = 0$.

Transformándose la ecuación (2.160) en este último caso, ($a = 0$), en:

$$\eta = [1 + h^{\otimes 2}]^{-1/2} \quad (2.167)$$

Fue demostrado que con la ecuación (2.160) se predicen valores de η con errores no mayores al 3% con respecto al determinado con las técnicas numéricas más rigurosas y además, para los casos no isotérmicos (exotérmicos), puede generar valores de η mayores que la unidad, tal como se encuentra en la práctica. Todo esto para cualquier tipo de expresión cinética, geometría de pastilla, distribución de sitios activos y para sistemas isotérmicos o no isotérmicos.

Como ejemplo de lo antes mencionado, se indica en la Tabla 2.6 los valores del factor de efectividad estimados con la ecuación (2.160), con los obtenidos de la solución analítica de la ecuación diferencial (cuando es posible) o con valores encontrados aplicando algún método numérico riguroso; para distintos casos.

Como puede apreciarse comparando los valores de las distintas columnas, el método aproximado que permite el cálculo del factor de efectividad en forma analítica para todos los casos, no difiere del valor exacto o el encontrado numéricamente en más del 3%. Esta máxima discrepancia se encuentra para valores del módulo de Thiele modificado (h^{\otimes}) comprendidos en el rango $1 \geq h^{\otimes} \geq 2$.

Tabla 2.6: Factor de efectividad en función del módulo de Thiele. (η_A) calculado con ecuación 2.160; (η_E) valor exacto; (η_N) con método numérico. Reacción de orden “ m ”, isotérmica, geometría plana.

m	0.5		1.0		2.0	
h	η_A	η_N	η_A	η_E	η_A	η_N
0.5	0.9585	0.9600	0.9244	0.9242	0.8657	0.8644
0.8	0.8959	0.9000	0.8310	0.8300	0.7335	0.7328
1.0	0.8424	0.8495	0.7632	0.7616	0.6528	0.6525
1.5	0.6935	0.7062	0.6060	0.6034	0.4962	0.4951
2.0	0.5600	0.5774	0.4842	0.4820	0.3918	0.3900
4.0	0.2887	0.2890	0.2499	0.2498	0.2038	0.2032

El valor de los diferentes parámetros involucrados en el cálculo del factor de efectividad, para cada uno de los casos indicados en la Tabla 2.6, son los siguientes:

a) Cinética de orden $m = 0.5$; geometría plana $n = 0$:

$$r^* = C^{0.5}$$

$$r^{*'}(1) = 0.5$$

$$\alpha = 1.1547 \text{ (ecuación 2.126)}$$

$$\sigma_1 = 0.1666 \text{ (ecuación 2.141)}$$

$$\sigma_1^* = 0.2222 \text{ (ecuación 2.142)}$$

$$a = 0.5556 \text{ (ecuación 2.166)}$$

$$h^{\otimes} = \frac{h}{1.1547}$$

η calculado con ecuación (2.160)



b) Cinética de orden $m = 1$; geometría plana $n = 0$:

$$\begin{aligned} r^* &= C & r^{*'}(1) &= 1 \\ \alpha &= 1 & \sigma_l &= 1/3 \\ \sigma^{*}_l &= 1/3 & a &= 0.3333 \\ h^{\otimes} &= \frac{h}{1.0} & \eta &\text{ calculado con ecuación (2.160)} \end{aligned}$$

c) Cinética de orden $m = 2$; geometría plana $n = 0$:

$$\begin{aligned} r^* &= C^2 & r^{*'}(1) &= 2 \\ \alpha &= 0.8165 & \sigma_l &= 0.6666 \\ \sigma^{*}_l &= 0.4444 & a &= 0.1112 \\ h^{\otimes} &= \frac{h}{0.8165} & \eta &\text{ calculado con ecuación (2.160)} \end{aligned}$$

2.5.4. Adimensionalización de las Expresiones Cinéticas

Para utilizar el procedimiento de cálculo del factor de efectividad que se desarrolló es importante trabajar con la expresión cinética adimensional de la velocidad de reacción $r^*(C_A)$; relación entre la velocidad de reacción en cualquier punto de la pastilla a la velocidad de reacción en condiciones existentes sobre la superficie externa de la pastilla.

Así, para una expresión **cinética de una reacción reversible e isotérmica** del tipo:

$$r = k \left[C_A^a C_B^b - \left(\frac{1}{K} \right) C_C^c C_D^d \right] \quad (2.168)$$

$$r^* = \frac{r}{r_s} = \frac{k \left[C_A^a C_B^b - \left(\frac{1}{K} \right) C_C^c C_D^d \right]}{k \left[C_{As}^a C_{Bs}^b - \left(\frac{1}{K} \right) C_{Cs}^c C_{Ds}^d \right]} \quad (2.169)$$

$$r^* = \left(\frac{K'}{K' - 1} \right) \left[C_A^a C_B^b - \left(\frac{1}{K'} \right) C_C^c C_D^d \right] \quad (2.170)$$

con

$$K' = K \frac{C_A^a C_B^b}{C_C^c C_D^d} \quad (2.171)$$

que con la relación de dependencia de los C_i con la concentración adimensional del componente guía, ecuación (2.95), se obtiene la expresión de r^* función solo de la concentración adimensional del componente guía (C_A).

Esta última ecuación de r^* contempla cualquier expresión cinética de reacción reversible tipo ley de potencia de hasta dos reactivos y dos productos.



Para una reacción cuya expresión cinética genérica es del tipo Langmuir - Hinshelwood de la forma:

$$r = \frac{k C_A^p C_B^q}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + \sum_i K_i C_i)^\alpha} \quad (2.172)$$

$$r^* = \frac{r}{r_s} = \frac{C_A^p C_B^q (1 + K_A C_{As}' + K_B C_{Bs}' + \sum_i K_i C_{is}')^\alpha}{(1 + K_A C_{As}' C_A + K_B C_{Bs}' C_B + \sum_i K_i C_{is}' C_i)^\alpha} \quad (2.173)$$

y utilizando la relación (2.95)

$$r^* = \frac{C_A^p C_B^q (1 + K_A C_{As}' + K_B C_{Bs}' + \sum_i K_i C_{is}')^\alpha}{\left[1 + K C_{As}' C_A + K_B C_{Bs}' (\Gamma_B (C_A - 1) + 1) + \sum_i K_i C_{is}' (\Gamma_i (C_A - 1) + 1)\right]^\alpha} \quad (2.174)$$

$$r^* = \frac{C_A^p C_B^q (1 + K_A C_{As}' + K_B C_{Bs}' + \sum_i K_i C_{is}')^\alpha}{\left[1 + C_A (K_A C_{As}' + K_B C_{Bs}' \Gamma_B + \sum_i K_i C_{is}' \Gamma_i) + K_B C_{Bs}' (1 - \Gamma_B) + \sum_i K_i C_{is}' (1 - \Gamma_i)\right]^\alpha} \quad (2.175)$$

Seguendo el procedimiento introducido por Roberts y Satterfield, (1965-66), definiendo:

$$Z = K_A C_{As}' + K_B C_{Bs}' \Gamma_B + \sum_i K_i C_{is}' \Gamma_i \quad \Psi = 1 + K_B C_{Bs}' (1 - \Gamma_B) + \sum_i K_i C_{is}' (1 - \Gamma_i)$$

$$y \quad M = 1 + K_A C_{As}' + K_B C_{Bs}' + \sum_i K_i C_{is}' = Z + \Psi \quad (2.176)$$

A la ecuación (2.175) puede escribirse de la siguiente forma:

$$r^* = \frac{C_A^p C_B^q M^\alpha}{(\Psi + C_A Z)^\alpha} \quad (2.177)$$

Como M , Z y Ψ son constantes, definimos:

$$K = \frac{Z}{\Psi} = \frac{K_A C_{As}' + K_B C_{Bs}' \Gamma_B + \sum_i K_i C_{is}' (1 - \Gamma_i)}{1 + K_B C_{Bs}' (1 - \Gamma_B) + \sum_i K_i C_{is}' (1 - \Gamma_i)} \quad (2.178)$$

Con lo cual la expresión (2.177) se transforma en:

$$r^* = \frac{C_A^p [\Gamma_B (C_A - 1) + 1]^q (1 + K)^\alpha}{(1 + K C_A)^\alpha} \quad (2.179)$$

Además, como es necesario conocer

$$r^{*'}(1) = \left(\frac{dr^*}{dC_A} \right)_{C_A=1}$$

El valor de esta derivada será:

$$r^{*'}(1) = p + q \Gamma_B - \alpha \left[\frac{K}{1 + K} \right] \quad (2.180)$$

Para el caso de una **reacción no isotérmica** con expresión cinética del tipo:



$$r = k C_A^{a'} C_B^{b'} = A \exp\left(-\frac{E}{R T'}\right) C_A^{a'} C_B^{b'} \quad (2.181)$$

Utilizando las relaciones (2.95) y (2.96), para la concentración de los componentes distintos al guía, y la temperatura, obtenemos:

$$r^* = \exp\left\{\left[-\frac{E}{R T_s'}\right]\left[\left(\frac{T_s'}{T'}\right) - 1\right]\right\} C_A^a C_B^b \quad (2.182)$$

Definiendo:

$$\gamma = \frac{E}{R T_s'} \quad (2.183)$$

Siendo γ , el número de Arrhenius, la ecuación anterior queda:

$$r^* = \exp\left[\frac{\gamma \beta (1 - C_A)}{\beta (1 - C_A) + 1}\right] C_A^a [\Gamma_B (C_A - 1) + 1]^b \quad (2.184)$$

y

$$r^{*(1)} = a + b \Gamma_B - \gamma \beta \quad (2.185)$$

De esta manera están indicados los procedimientos a seguir cualquiera sea el tipo de expresión cinética que tenga la reacción y condición térmica del sistema.

2.5.5. Perfiles de concentración y temperatura dentro de la pastilla catalítica

Como vimos hasta el momento, mediante el procedimiento de perturbación y ensamble, es factible predecir el factor de efectividad con mucha exactitud; para cualquier situación que se nos presente. Sin embargo, los perfiles de concentración y temperatura dentro de la pastilla catalítica son desconocidos cuando utilizamos estas predicciones. Cuando planteamos este tema indicamos que las soluciones analíticas de las ecuaciones diferenciales que nos permita obtener la expresión exacta de los perfiles de concentración y temperatura son posible solo para reacciones de primer orden, irreversibles y en geometría plana. En general, para cualquier otro caso, se utilizan procedimientos o métodos numéricos que se vuelven inestables cuando el módulo de Thiele supera la unidad ($h \geq 1$).

Para encarar el problema tomamos en cuenta que existirá un valor de la concentración $C_A = C_A^*$, tal que $r^*(C_A^*) = 0$. Por lo que es conveniente definir una nueva variable:

$$A = \frac{C_A - C_A^*}{1 - C_A^*} \quad (2.186)$$

Tal como lo demostró Villadsen y Michelsen (1978) (Método de las Colocaciones Ortogonales), una buena aproximación para el perfil de concentración cuando $h^2 \ll 1$, es el denominado “expresión de un punto de colocación”:

$$A = 1 - \lambda \frac{(1 - x^2)}{2} \quad \text{para} \quad h^2 \ll 1 \quad (2.187)$$

Donde λ es un parámetro cuyo valor minimice el residuo en la ecuación de continuidad para el componente guía. La mejor elección para λ es la que permite un cálculo preciso de η :

$$\lambda = \frac{h^2 \eta}{(n+1)(1 - C_A^*)} \quad (2.188)$$



Siendo “ n ” el parámetro que define la geometría del sistema (0, 1, 2) para plana, cilíndrica y esférica, respectivamente.

Cuando $h^2 \gg 1$, el único procedimiento analítico es el de la sustitución de Clairout, que vimos en el punto 2.5.1, es decir:

$$\left(\frac{dC_A}{dx}\right)_{Superf} = h \left[2 \int_0^1 f(1) r_A^* dC_A \right]^{1/2} = \frac{h^2 \eta}{(n+1)} \quad (2.189)$$

El perfil de concentración para una reacción de primer orden, para $h^2 \gg 1$ es una superposición de exponenciales. O sea, cerca de la superficie externa de la pastilla, una aproximación razonable es:

$$A \approx \exp[b h (1-x)] \quad (2.190)$$

Donde el parámetro b , según las ecuaciones (2.189) y (2.190), es estimado según:

$$b = \left[\frac{h \eta}{(n+1)(1-C_A^*)} \right] = \frac{\lambda}{h} \quad (2.191)$$

Una expresión general factible para el perfil de concentración que ensamble los perfiles predichos por las ecuaciones (2.187) y (2.190), válidas para todo el rango de valores de h ($h \ll 1$ y $h \gg 1$), es:

$$A = \exp \left\{ \frac{-\lambda (1-x^2)}{\left[2 - \frac{(1-x) \cdot g(x)}{\left(1 + \frac{2}{\lambda}\right)} \right]} \right\} \quad (2.192)$$

Con

$$g(x) = \frac{[1 - \exp(-\lambda x)]}{1 - \exp(-\lambda)} \quad (2.193)$$

$g(x)$ se introduce en la ecuación (2.192) para asegurar que la derivada de la función A con respecto de x , sea nula en $x=0$ (centro de la pastilla).

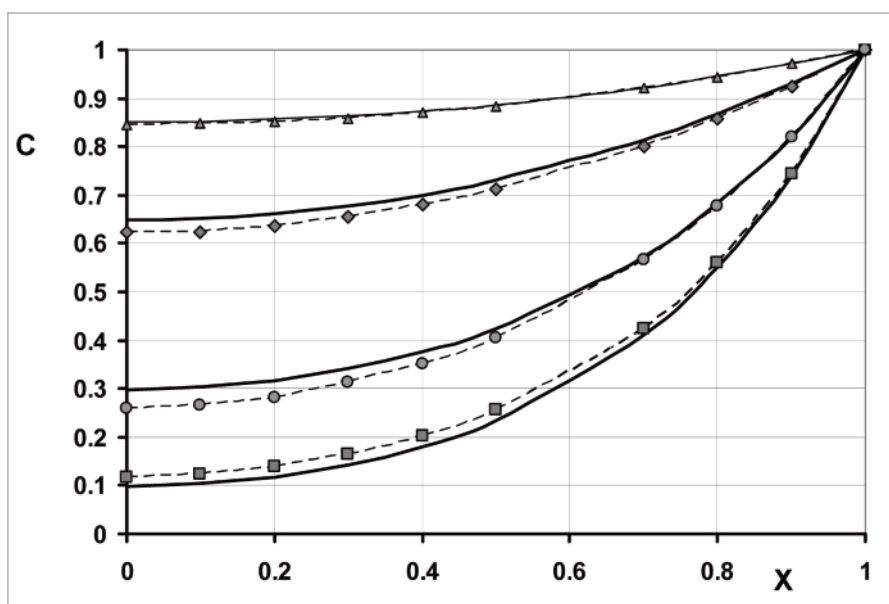
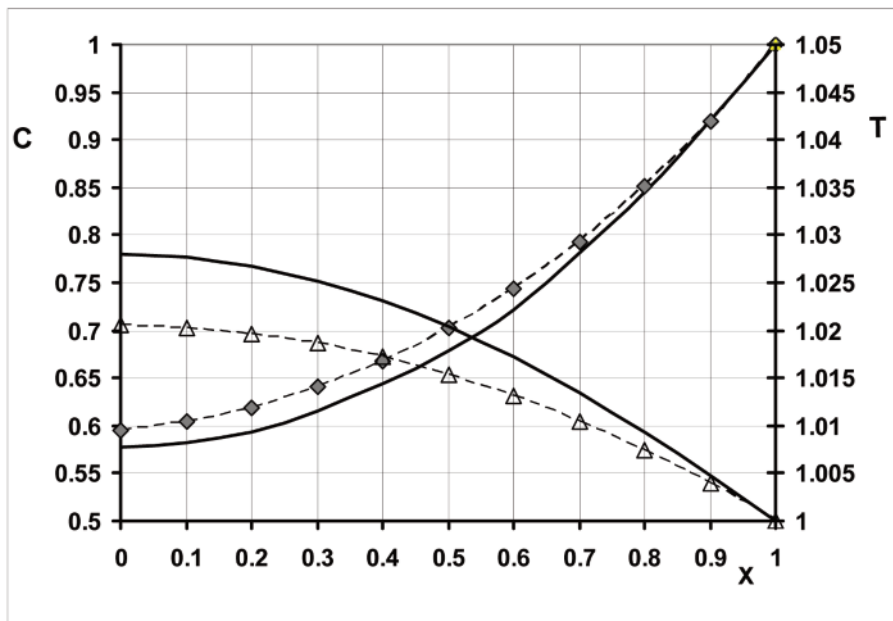


Figura 2.8: Perfiles de concentración exactos (en líneas continuas) y calculados con la aproximación indicada. Rombos ($h=1$) y cuadrados ($h=3$) en geometría plana. Triángulos ($h=1$) y círculos ($h=3$) en geometría esférica. Reacción de primer orden.



**Figura 2.9: Perfil de concentración y temperatura para reacción con cinética tipo Langmuir-Hinshelwood. $\beta = 0.2$, para $h=2$.
Rombos (concentración adimensional). Triángulos (temperatura adimensional). Líneas continuas, valor exacto. Líneas de punto, valor aproximado.**

Este procedimiento fue publicado por Gottifredi y Gonzo en 1996 y aplicado a casos particulares en el 2005.

En la figura 2.8 se presenta una comparación entre los perfiles de concentración (exactos, analíticos) y los aproximados, para el caso de una reacción de primer orden irreversible, en condiciones isotérmicas, llevadas a cabo en pastillas de geometría plana y de geometría esférica.

Así mismo en la figura 2.9 se representa los perfiles de concentración y temperatura para el caso de una reacción con cinética tipo Langmuir-Hinshelwood de la forma:

$$r^* = \frac{(1+K) C_A}{(K + C_A)} \quad \text{con} \quad K = 0.5$$

Para valores de: $\beta = 0.2$ en $h=2$

Efecto de la Transferencia externa de Materia y Energía en la Interfase fluido - sólido catalítico

Como establecimos en el punto 2.5, siempre es posible relacionar la concentración de cualquier componente y la temperatura, dentro de la pastilla catalítica, con la concentración del componente guía, especialmente cuando la conductividad y las difusividades efectivas son constantes.

Sin embargo, cuando se producen diferencias significativas de concentración y temperatura entre los valores sobre la superficie externa de la pastilla y en el seno de la fase fluida, el factor de efectividad, tal como lo calculamos en la sección 2.5.2., debe ser corregido de manera de poder expresar la velocidad de reacción en términos de los valores en el seno de la fase fluida, que son los posibles de controlar o determinar experimentalmente. En las deducciones realizadas en el punto 2.5, se supuso conocida la concentración de los distintos componentes y la temperatura sobre la superficie externa de la pastilla, situación que es válida cuando



no existe control por parte de la transferencia externa de materia y energía.

Para poder realizar la corrección del factor de efectividad de manera de tener en cuenta las influencias de las transferencias externas definiremos como factor de efectividad global (η_0), a la relación:

$$\eta_0 = \eta \left(\frac{r_s}{r_0} \right) = \frac{r_{ef}}{r_0} \quad (2.194)$$

Esto es, el factor de efectividad calculado en términos de la velocidad de reacción evaluada en condiciones del seno del fluido (subíndice o).

2.6.1. Balances en la Superficie Externa de la Pastilla

Si los efectos de la transferencia externa son importantes, (r_s) no es conocido, por lo que debemos realizar el balance de materia y energía sobre la superficie externa de la pastilla (S_x) (ver figura 2.10).

$$k_c (C'_{i0} - C'_{is}) S_x = S_x D_{ief} \left[\frac{dC_i}{dr} \right]_{r=R} \quad (2.195)$$

y

$$h_0 (T'_0 - T'_s) S_x = S_x k_{ef} \left[\frac{dT'}{dr} \right]_{r=R} \quad (2.196)$$

Adimensionalizando la ecuación anterior, utilizando las variables definidas en el punto 2.5, obtenemos para el componente guía:

$$k_c (C'_{A0} - C'_{As}) = \left[\frac{D_{Aef} C'_{As}}{R} \right] \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{x=1} \quad (2.197)$$

$$h_e (T'_0 - T'_s) = \left[\frac{k_{ef} T'_s}{R} \right] \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=1} \quad (2.198)$$

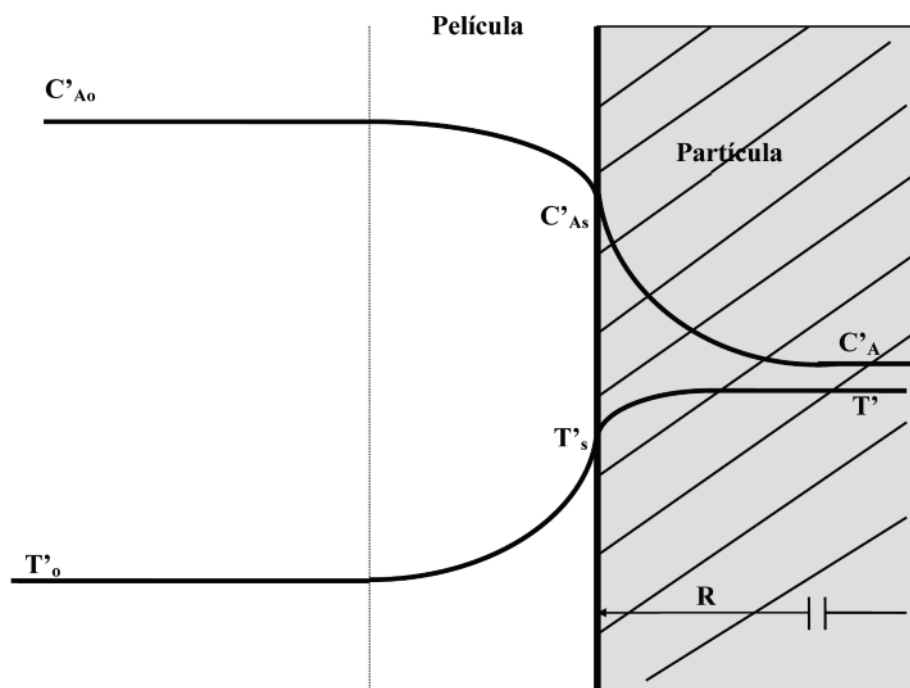


Figura 2.10: Representación de los perfiles de concentración y temperatura (reacción exotérmica) en la interfase fluido – superficie externa del catalizador.



Llamando h_0 al módulo de Thiele evaluado en condiciones del seno del fluido:

$$h_0 = R \left[\frac{r_0}{D_{Aef} C'_{A0}} \right]^{1/2} \quad (2.199)$$

y teniendo en cuenta que según ecuación (2.103) para el componente guía:

$$\eta = \left[\frac{n+1}{h^2} \right] \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{x=1} \quad (2.200)$$

la ecuación (2.197), resulta:

$$\left(\frac{k_c R}{D_{Aef}} \right) \left[\frac{C'_{A0} - C'_{As}}{C'_{As}} \right] = \frac{\eta h^2}{(n+1)} \quad (2.201)$$

Pero teniendo en cuenta las ecuaciones (2.194) y (2.199)

$$h^2 \eta = h_0^2 \eta_0 \left(\frac{C'_{A0}}{C'_{As}} \right) \quad (2.202)$$

con lo cual la ecuación (2.201) resulta:

$$\frac{C'_{As}}{C'_{A0}} = 1 - \left\{ \frac{\eta_0 h_0^2}{[Bi_m (n+1)]} \right\} \quad (2.203)$$

Donde:

$$Bi_m = \frac{k_c R}{D_{Aef}} \quad (\text{Biot de materia}) \quad (2.204)$$

Por otro lado y teniendo en cuenta que por la ecuación (2.96)

$$T = \beta (1 - C_A) + 1 \quad \text{por lo que} \quad dT = -\beta dC_A \quad (2.205)$$

y la ecuación de balance energético (2.198) resulta:

$$\left[\frac{h_e R}{k_{ef}} \right] \left[\frac{T'_0 - T'_s}{T'_s} \right] \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{x=1} = -\beta \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{x=1} = \frac{\beta h^2 \eta}{(n+1)} \quad (2.206)$$

Considerando lo establecido por la ecuación (2.202)

$$\left(\frac{h_e R}{k_{ef}} \right) \left[\left(\frac{T'_0}{T'_s} - 1 \right) \right] = -\frac{\beta_0 \eta_0 h_0^2 T'_0}{(n+1) T'_s} \quad (2.207)$$

Donde β_0 es el coeficiente definido por la ecuación (2.90), pero evaluado con condiciones del seno del fluido.

Finalmente, si definimos:

$$\frac{h_e R}{k_{ef}} = Bi_e \quad (\text{Biot de energía}) \quad (2.208)$$

Entonces:

$$\frac{T'_s}{T'_0} = 1 + \frac{\beta_0 \eta_0 h_0^2}{(n+1) Bi_e} \quad (2.209)$$

Ahora con un método iterativo de prueba y error, como a continuación se explicita, es posible obtener el valor de η_0 , C'_{As} y T'_s en forma muy sencilla y rápidamente convergente.

La secuencia de cálculo a seguir es la siguiente:



- 1) Suponemos $T'_o = T'_s$ y $C'_{Ao} = C'_{As}$
- 2) Calculamos h y con el procedimiento del punto 2.5.3, calculamos η .
- 3) Con ecuación (2.202) obtenemos $(\eta_0 h_0^2)$.
- 4) Con las ecuaciones (2.203) y (2.209) realizamos la primer estima de T'_s y C'_{As} .

Continuamos con la etapa 2) con los nuevos valores de C'_{As} y T'_s y continuamos con las etapas 3) y 4), hasta que dos estimas sucesivas de T'_s y C'_{As} sean tan próximas como se quiera.

De esta forma quedan determinados T'_s y C'_{As} con lo que también se obtienen los valores de η y η_0 .

Los efectos y limitaciones de transporte tanto externo como interno en la pastilla catalítica quedan incluidos en el valor final de η_0 .

La determinación de η_0 es fundamental para el diseño y/o simulación de los reactores catalíticos heterogéneos.

Este desarrollo fue presentado por Gonzo y Gottifredi en 1982. En la figura 2.11, se muestra la variación de η_0 en función de h_0 , para distintos valores de Bi_m y Bi_e ; correspondiente a una reacción de segundo orden, irreversible, no isotérmica que se lleva a cabo sobre una pastilla plana. Los valores de los parámetros característicos del sistema son:

$$\gamma_0 = 20 \quad \text{y} \quad \beta_0 = -0,2$$

El número de Arrhenius (γ_0), en función de las condiciones del seno del fluido, es igual a:

$$\gamma = \frac{E}{R T'_s} \quad (\text{ecuación 2.183})$$

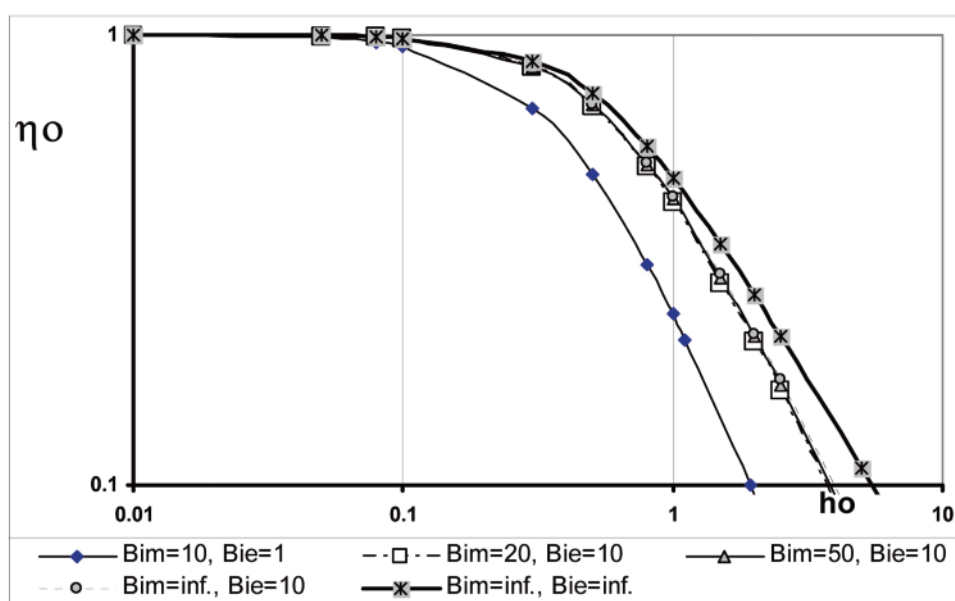


Figura 2.11: Factor de efectividad global en función del módulo de Thiele global, para distintos valores de los parámetros Bi_m y Bi_e . Reacción de 2° orden, geometría plana.



Cuando $Bi_m = \infty$ y $Bi_e = \infty$, corresponde al sistema sin limitaciones externas a la transferencia de masa y energía ($T_0 = T_s$ y $C_{A0} = C_{AS}$). Mientras que para $Bi_m = \infty$ y $Bi_e = \infty$, corresponde al caso en el cual no existe limitación externa de materia pero sí de energía $C_{A0} = C_{AS}$ pero $T_0 \neq T_s$. En todos los casos consideramos pastilla no isotérmica dado el valor de β_0 .

2.6.2. Módulo Experimental

Dado que desde el punto de vista experimental lo que se determina es r_{ef} y que en el módulo de Thiele (h) aparecen en forma explícita las constantes cinéticas intrínsecas de la reacción, las que pueden ser no conocidas; es conveniente definir un parámetro que contenga solo cantidades observables o mensurables.

Así si definimos:

$$H_0 = \eta_0 h_0^2 = \frac{r_{ef} R_p^2}{D_{Aef} C_{A0}} \quad (2.210)$$

Este parámetro H_0 cumple con lo antes indicado, ya que r_{ef} y C_{A0} , se miden experimentalmente y R_p y D_{Aef} son conocidos o calculables.

Si las limitaciones de transporte en la interfase fluido - pastilla son despreciables, entonces:

$$H = \eta h^2 = \frac{r_{ef} R_p^2}{D_{Aef} C_{As}} \quad (2.211)$$

En los puntos anteriores planteamos la metodología a seguir para determinar analíticamente los valores de η y mediante un método iterativo η_0 si las diferencias de temperatura y/o concentración entre el seno del fluido y la superficie externa de la pastilla son importantes. Cálculo para el cual era necesario conocer solo la forma de la expresión cinética y la geometría de la pastilla. De manera que es factible construir diagramas de η o η_0 versus H o H_0 para cualquier caso. Así, determinado experimentalmente H o H_0 se obtiene η o η_0 . Claro está que esto puede formar parte del mismo programa de cómputo de η o η_0 , ya que H o H_0 serían una sentencia más de dicho programa.

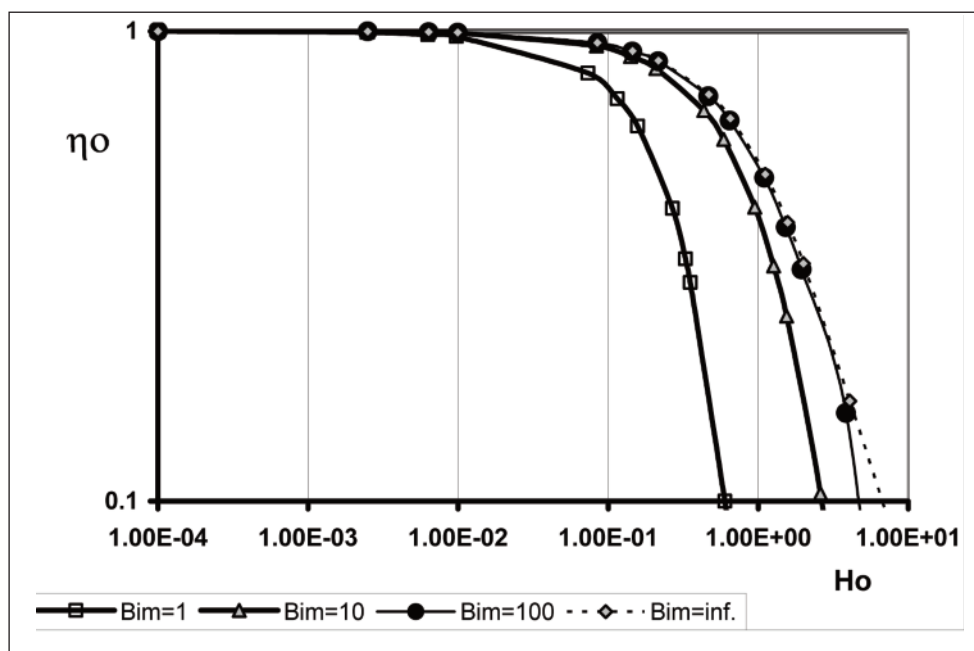


Figura 2.12: Factor de efectividad global en función del módulo experimental, para Distintos valores del Bi_m .

Como ejemplo, en la figura 2.12, se muestra la variación de η_0 en función de Ho para el caso de una



reacción de segundo orden, irreversible e isotérmica, que se lleva a cabo en una pastilla plana. La curva correspondiente a $Bi_m \rightarrow \infty$, coincide η_0 con η y Ho con H pues no existe limitación en la transferencia externa de materia, siendo isotérmico el sistema ($\beta = 0$). Como puede observarse a medida que Bi_m disminuye la influencia del control difusivo externo de materia sobre η_0 se hace más notoria, disminuyendo su valor a medida que $Bi_m \rightarrow 0$.

Como resultado extra de la aplicación de este procedimiento podemos tener la información de la relación (C'_s/C'_0) que es representativa de la magnitud de la limitación al transporte interfacial de materia. Para el caso antes indicado, reacción de 2º orden e isotérmica, la figura 2.13 muestra como varía esta relación (C'_s/C'_0) (resistencia en la interfase partícula – fluido) en función del módulo de Thiele, para distintos valores del número de Biot de materia.

Como puede apreciarse a medida que el número de Bi_m aumenta (el coeficiente de transferencia pelicular de materia k_c aumenta) y la relación C'_s/C'_0 disminuye, para igual valor del módulo de Thiele. Así mismo, se observa que para un valor de $Bi_m = 10$ y para un módulo de Thiele igual a uno ($h = 1$) la disminución de la concentración del reactivo entre el seno del fluido y la superficie externa de la pastilla es de 6%, aproximadamente, la que aumenta al 33% para un $Bi_m = 1$. Sin embargo, para valores altos del número de Biot, $Bi_m = 100$, esta diferencia es mínima, del orden del 1,5%.

Por lo tanto, con los valores de α y σ_1 o σ y $r^{*'}(1)$ calculados según las expresiones antes indicadas y utilizando la ecuación de ensamble (2.160) será factible el cálculo del factor de efectividad para cualquier caso, ya que pueden considerarse diferentes expresiones cinéticas, geometrías de pastilla, condición térmica del sistema, distribución de actividad catalítica en la partícula e incluyendo las interacciones de los fenómenos de transferencia externa de materia y energía.

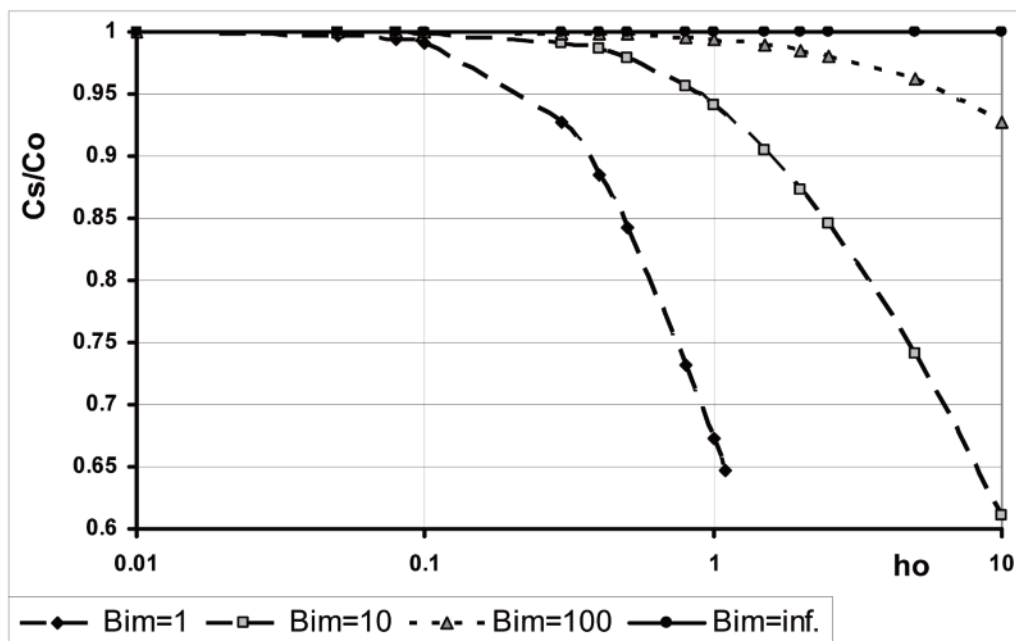


Figura 2.13: Relación de $[C'_s/C'_0]$ en función del módulo de Thiele, para distintos valores del Bi_m . Reacción de 2º orden irreversible, isotérmica. Geometría plana.

2.7. Aplicación al caso de reactores monolíticos

Los reactores monolíticos catalíticos son ampliamente utilizados en la industria automotriz para reducir la emisión de productos indeseables de los gases de escape de los automóviles, para reducir la emisión de NO_x



de los gases provenientes de las usinas termoeléctricas, en la combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) y en control de la contaminación. Los reactores monolíticos son motivo de constante estudio y desarrollo para su evaluación en nuevas aplicaciones. Como consecuencia de esto, los estudios sobre el uso de reactores catalíticos monolíticos son cada vez más relevantes en áreas no tradicionales de la ingeniería química como por ejemplo en la producción de hidrógeno para las celdas de combustión (Gonzo, 2006, 2008).

Un reactor monolítico es un reactor de pared impermeable que consiste en un arreglo de canales con estructura tipo panal de abejas (ver Figura 2.14), los reactores de pared permeable se conocen como reactores de membrana. El catalizador monolítico está formado por un substrato de un material de bajo coeficiente de expansión (cordierita, silica/alúmina, etc.) al cual se cubre con una capa (washcoat) del material que sirve como catalizador o es soporte del catalizador. Una de las principales ventajas del reactor monolítico frente a los reactores de lecho fijo es la baja pérdida de carga.

Cuando un reactor monolítico entra en funcionamiento, los reactivos deben ser transportados desde el seno de la fase fluida a la interfase fluido-sólido catalítico. Luego, mediante un proceso en paralelo, difundir y reaccionar en la capa catalítica. Debido a la importante influencia del fenómeno de transferencia externa de calor y materia en estos reactores monolíticos, se publicaron numerosos trabajos sobre este tema, tanto teóricos como experimentales (Ullah *et al.*, 1992; Holmgren y Andersson, 1998). Por ello es que se dispone de diferentes correlaciones para la transferencia externa de materia para las aplicaciones típicas de los reactores monolíticos y para distintas geometrías de los canales monolíticos.

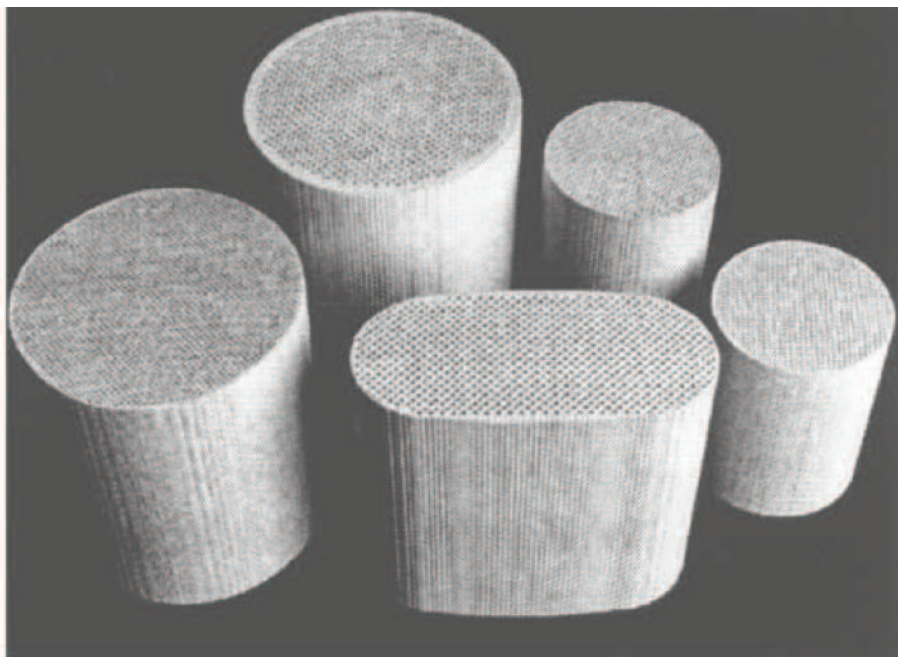


Figura 2.14: Distintos tipos de reactores monolíticos.

Si bien, inicialmente, muchos investigadores consideraron despreciable el efecto de las limitaciones difusionales internas en el washcoat (porque la capa de washcoat es muy delgada, 10 – 100 μm) y por lo tanto asumían factor de efectividad igual a uno; otros sobresimplificaban la expresión cinética intrínseca del proceso para permitir un cálculo más sencillo del problema (reacción de pseudo primer orden, o cinéticas globales que incluían los efectos de los fenómenos de transporte internos y externos); hoy en día quedó perfectamente demostrado que la influencia del efecto de la difusión interna es significativa.

El proceso de difusión-reacción en el washcoat se caracteriza mediante el factor de efectividad intrínseco η ; mientras que para cuantificar la combinación de los efectos de las limitaciones debidas a la resistencia interna a la difusión (washcoat) y la resistencia en la transferencia externa de materia se utiliza el factor de efectividad



global η_0 . Utilizar la expresión cinética intrínseca de la reacción química, es imprescindible para determinar el efecto de la resistencia a la transferencia interna (washcoat) de materia. Sin embargo, para cinéticas complejas el cálculo del factor de efectividad deviene muy complicado, aún con los métodos computacionales hoy en día vigentes. Además de estas dificultades, cuando se prepara un catalizador monolítico el washcoat no se distribuye uniformemente alrededor del canal monolítico sino que tiende a acumularse en las esquinas.

Por lo tanto cuando se calcula el factor de efectividad se debe tener en cuenta la variación del espesor del washcoat (ver Figura 2.15).

Recientemente, Gonzo y Gottifredi (2010) presentaron un método simplificado, pero práctico, para tener en cuenta esta variación del espesor de la capa catalítica en el cálculo del factor de efectividad. El método consiste en dividir al washcoat en una serie de tajadas, consideradas como partículas de catalizador una al lado de la otra alrededor de la pared del monolito. Se calcula el factor de efectividad para cada tajada η_i utilizando geometría plana (análisis unidimensional), tomando como longitud característica para cada tajada a la relación entre el área y la longitud de la interfase fluido-sólido de la tajada.

$$L_{ci} = \frac{A_i}{L_i} \quad (2.212)$$

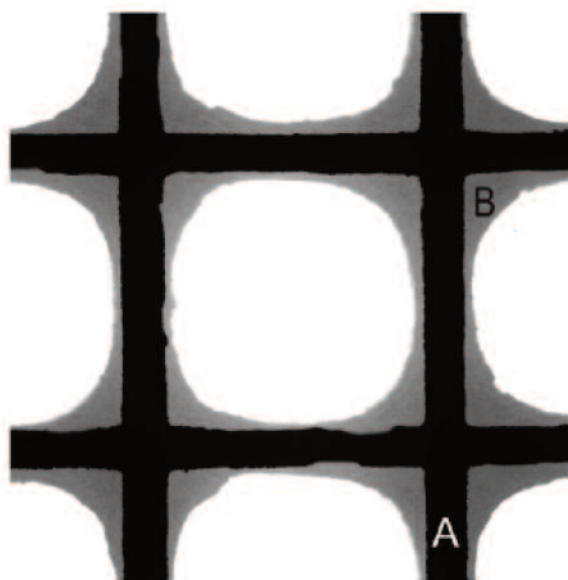


Figura 2.15: (A) canal monolítico; (B) washcoat catalítico.

Considerando una concentración promedio alrededor de la interfase washcoat-fluido, el factor de efectividad intrínseco promedio en todo el washcoat, en un diferencial de longitud de canal del washcoat se lo obtiene utilizando como peso de cada tajada la relación entre su área y el área transversal total del washcoat (ω_i):

$$\eta = \sum_i \omega_i \eta_i \quad (2.213)$$

Consideremos un canal monolítico cuadrado de lado (L) con un washcoat no uniforme. El washcoat no uniforme viene caracterizado por su espesor mínimo (δ) y por el radio que tiene el washcoat en la esquina del cuadrado R_c , Figura 2.16. Este tipo de geometría nos permite considerar, por simetría, solo (1/8) de la sección transversal del washcoat.

Utilizando una representación normalizada para un canal cuadrado, esto es:

$$\delta_N = \frac{2 \delta}{L} \quad (2.214)$$

La longitud característica normalizada L_{ciN} , viene dada por:



$$A = 1 - R_N - \delta_N \quad (2.215)$$

Donde A es el punto de coordenadas (A, A) en el canal cuadrado normalizado.

$$db = (1 - A) \tan(\varphi + \Delta\varphi) \quad cb = (1 - A) \tan \varphi \quad (2.216)$$

$$L_{ciN} = \frac{\text{Area de la tajada } i}{\text{Perimetro tajada } i} = \frac{0.5 [(1 - A)(db - cb) - \Delta\varphi R_N^2]}{\Delta\varphi R_N^2} \quad (2.217)$$

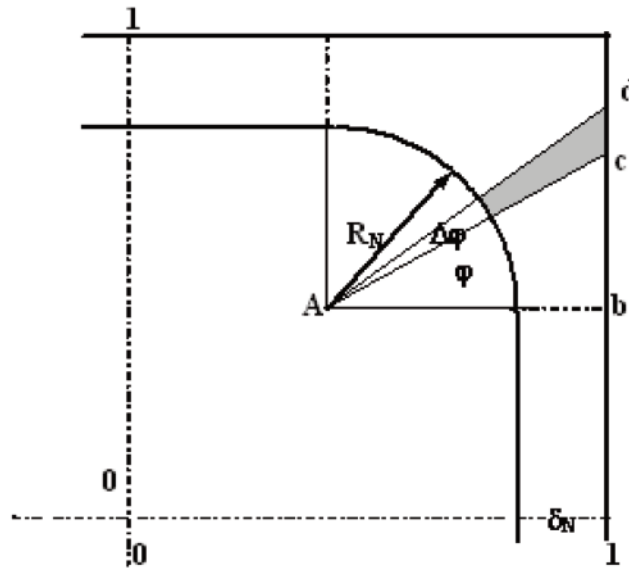


Figura 2.16: Sección transversal de un cuarto de monolito.

Mientras que ω_i , viene dado por:

$$\omega_i = \frac{\text{Superficie de la tajada}}{\text{superficie transversal del washcoat}} = \frac{0.5 [(1 - A)(db - cb) - \Delta\varphi R_N^2]}{[8 A \delta_N + 4(1 - A)^2 - (\pi R_N^2 / 4)]} \quad (2.218)$$

2.7.1. Simulación del reactor monolítico

Con el fin de mostrar la aplicación del método aquí descrito, se estudiaron las reacciones de oxidación del monóxido de carbono (CO), en condiciones isotérmicas (Ullah *et al.*, 1992) y adiabáticas (Holmgren y Andersson, 1998), y la reacción de descomposición del monóxido de nitrógeno (NO) (Tomašić *et al.*, 2004); en reactores monolíticos de canales cuadrados de distintas dimensiones.

Los perfiles de concentración y temperatura a lo largo del canal monolítico se determinan utilizando el procedimiento antes descrito para estimar los factores de efectividad (punto 2.5.3), y el sistema de ecuaciones analíticas (2.203) a (2.209).

El estudio se lleva a cabo en un único canal monolítico cuadrado utilizando un modelo unidimensional bajo las siguientes condiciones y suposiciones:



- 1) Estado estacionario.
- 2) Flujo laminar (número de Reynolds menor de 600. ($Re < 600$)).
- 3) Estudio de un único canal monolítico, isotérmico o adiabático: Cada canal se comporta de la misma manera y no hay intercambio de calor a través de las paredes que los conectan.
- 4) No existe conducción de calor en las paredes del canal en la dirección axial (se considera un monolito constituido por un material cerámico de baja conductividad).

Para la simulación del reactor monolítico se utilizó el modelo pseudohomogéneo, Froment y Bischoff (1990), que tiene en cuenta las limitaciones de transporte interfaciales e intraparticulares (dentro del revestimiento catalítico). Según este modelo, los cambios diferenciales en el seno del fluido en la dirección axial del reactor, de la conversión del componente guía (X) y la temperatura (T), vienen dado por:

$$\frac{dX}{dz} = \Omega \left(\frac{\Lambda_v}{F_G^0} \right) \eta_0 r_0 \quad (2.219)$$

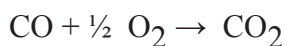
$$\frac{dT}{dz} = \left(\frac{\Lambda_v}{G C_p} \right) \eta_0 r_0 (-\Delta H) \quad (2.220)$$

Donde Ω es la sección transversal del monolito, η_0 el factor de efectividad global, Λ_v la relación entre el volumen del washcoat a volumen de reactor y F_G^0 el flujo molar del componente guía a la entrada del reactor. (ΔH), C_p y G , representan al calor de reacción, el calor específico de la mezcla y el flujo másico total, respectivamente.

2.7.2. Análisis de diferentes casos

2.7.2.1. Caso I: Oxidación de CO. Cinética intrínseca de la reacción

La expresión de la cinética intrínseca de la reacción:



Que se lleva a cabo sobre un revestimiento catalítico de platino sobre alúmina es:

$$r_{\text{CO}} = \frac{k_1 C_{\text{CO}} C_{\text{O}_2}}{(1 + K_2 C_{\text{CO}})^2} \quad \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s}} \quad (2.221)$$

Los valores de los parámetros cinéticos son:

$$k_1 = 6.802 \cdot 10^8 \exp\left(\frac{-13108}{T}\right) \quad \frac{\text{m}^4}{\text{mol s}}$$

$$K_2 = 8.099 \exp\left(\frac{409}{T}\right) \quad \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Las concentraciones del CO y del O₂ vienen dadas en (mol/m^3).

El valor de k_1 que viene dado por m^2 de Pt superficial, para estimar su valor en término de unidad de volumen de revestimiento catalítico del monolito, debemos conocer la concentración total de platino en el catalizador y la dispersión del mismo. Para ello se asumió una densidad de sitios superficiales de Pt de 1.25×10^{19} átomos de Pt por m^2 de área metálica y una densidad del revestimiento de $1.3 \text{ g}/\text{cm}^3$. La dispersión y porcentaje de Pt en el revestimiento se toma en función de lo informado en cada caso.



Coefficientes de transferencia de materia y energía.

Los coeficientes de transferencia medios de material y energía en la interfase revestimiento-fluido, se calculan utilizando la correlación presentada por Holmgren-Andersson, (1998). Asumiendo aplicable la analogía de Colburn, se utilizó la misma correlación para los números de Sherwood (Sh) y Nuselt (Nu):

$$Sh = 3.53 \exp(0.0298 \text{ Re } Sc \, d_h / L_z) \quad (2.222)$$

$$\text{Aquí: } Sh = \frac{k_c L_{cg}}{D_{i, \text{fluido}}} \quad Nu = \frac{h_e L_{cg}}{k_{Tg}}$$

Mientras que L_z corresponde a la longitud total del reactor. Como es usual, Pr reemplaza al Sc para calcular el Nu .

En todos los casos, las propiedades del fluido se calculan a la temperatura promedio entre el valor en el seno del fluido y la superficie del revestimiento catalítico.

Dependencia de las propiedades de la mezcla gaseosa con la temperatura.

La dependencia de las propiedades de la mezcla gaseosa con la temperatura, a 101.3 kPa, se determinaron teniendo en cuenta las siguientes ecuaciones:

$$k_{Tg} = 9.336 \cdot 10^{-5} T^{0.75} \frac{\text{cal}}{\text{m s K}} \quad \mu_g = 4.09 \cdot 10^{-4} T^{0.67} \frac{\text{g}}{\text{m s}}$$

$$\rho_g = 341257.5 T^{-1} \frac{\text{g}}{\text{m}^3}$$

La difusividad molecular de cada componente en la mezcla reaccionante se calculó de acuerdo al método de Fuller (Poling *et al.*, 2004).

$$D_{CO} = 9.1446 \cdot 10^{-10} T^{1.75} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$\text{y } D_{O_2} = 1.0115 D_{CO}$$

Se consideró, en el rango entre 500 – 700 K, un valor constante de $C_p = 0.2594 \text{ cal/g.K}$ y para el calor de reacción, $\Delta H = - 67777 \text{ cal/mol}$.

Teniendo en cuenta la morfología típica del revestimiento catalítico de Pt sobre g- Al_2O_3 , la difusividad efectiva para el CO (reactivo guía) y el oxígeno, en el revestimiento se estimó en función de lo reportado por Hayes y Kolaczkoski, (1994):

$$D_{COef} = 2.8 \cdot 10^{-9} T^{1.4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$\text{y } D_{O_2ef} = 0.935 D_{COef}$$

La conductividad térmica efectiva del revestimiento se consideró constante e igual a $k_{ef} = 0.09556 \text{ cal/m.s.K}$, calculado según Gonzo (2002).

La pérdida de carga a lo largo del reactor es prácticamente despreciable, del orden de 1.2 kPa en el



caso de Ullah *et al.*, (1992); mientras que en el caso de Holmgren y Andersson, (1998), es de 86Pa. Por lo tanto no se consideraron los cambios de la presión total a lo largo del reactor.

Factor de efectividad intrínseco y global

Teniendo en cuenta la cinética de la velocidad de reacción, ecuación (2.221), la expresión adimensional de la misma, utilizando el CO como componente guía es:

$$r^*(C) = \frac{[\Gamma(C-1)+1](1+K)^2 C}{(1+K C)^2}$$

Donde

$$C = \frac{C_{CO}}{C_{COs}} \quad K = C_{COs} K_2 \quad \Gamma = \left(\frac{1}{2}\right) \left(\frac{D_{COef}}{D_{O2ef}}\right) \left(\frac{C_{COs}}{C_{O2s}}\right)$$

La derivada primera de r^* con respecto de C , evaluada en $C=1$, resulta:

$$r^{*'}(1) = \frac{\Gamma(1+K)+1-K}{(1+K)}$$

a) Reactor isotérmico (oxidación de CO)

Ullah *et al.*, (1992) llevaron a cabo sus experimentos en condiciones isotérmicas a 623K, utilizando un monolito comercial de cordierite con una densidad de 62 celdas/cm² y de 12 cm de largo.

La mezcla reaccionante estaba compuesta por 0.5 mol% CO, 0.25 mol% O₂ y con N₂ completando el balance. El flujo másico total por canal fue de 5.24 10⁻³ g/s.

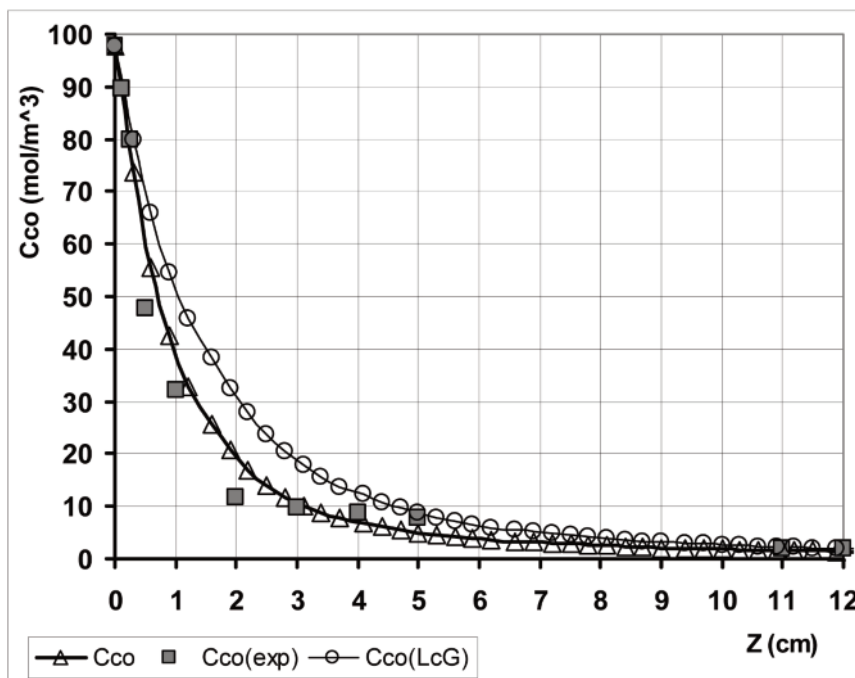


Figura 2.17: Perfiles de concentración calculados teniendo en cuenta la no uniformidad del washcoat (triángulos); con longitud característica global (círculos) y experimentales (cuadrados grises).



El perfil de concentración de CO en el seno del fluido a lo largo del reactor, considerando un revestimiento catalítico con 1% de Pt y una dispersión del 55%, se muestra en la figura 2.17. En la figura se indican los resultados obtenidos utilizando el procedimiento aquí descrito para la estimación del factor de efectividad, suponiendo un revestimiento uniforme con longitud característica global L_{CG} y el obtenido tomando en cuenta la no uniformidad del revestimiento. Ambos perfiles se los comparan con los resultados experimentales. Como puede apreciarse el ajuste entre los resultados experimentales con los estimados cuando se considera la no uniformidad del espesor del revestimiento, son realmente muy bueno.

Figure 2.18, muestra los valores del factor de efectividad intrínseco y global a lo largo del reactor considerando la no uniformidad del revestimiento. Al trabajar isotérmicamente el reactor no se observa alternativa de compensación entre los efectos de los fenómenos de transporte de materia y energía sobre la reacción química.

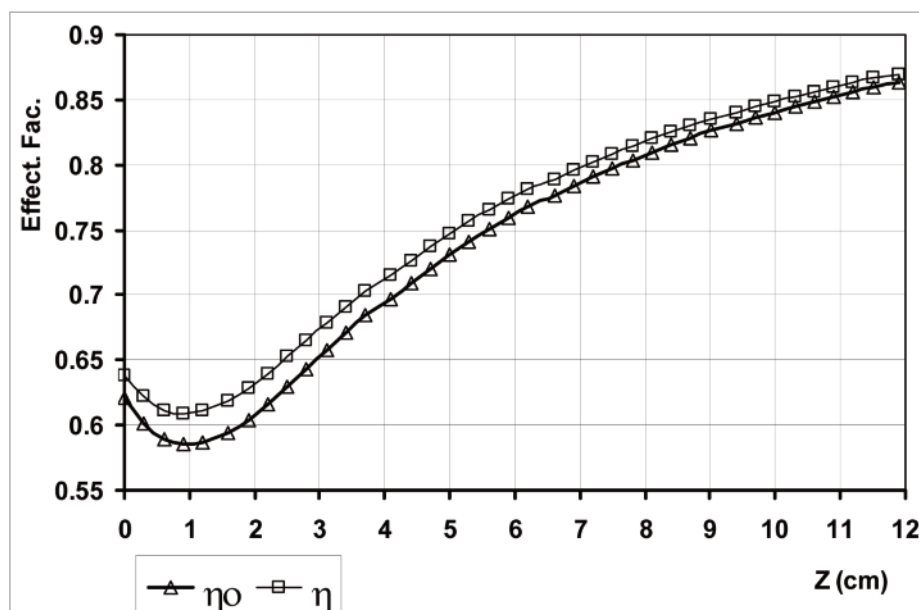


Figura 2.18: Variación del factor de efectividad intrínseco (η) y global (η_0) a lo largo del reactor

b) Reactor adiabático (oxidación de CO)

Holmgren y Andersson, (1998) estudiaron experimentalmente la oxidación del CO en un reactor monolítico adiabático. Utilizaron un reactor monolítico de 10 cm de largo con un revestimiento con 1% de Pt/ γ -Al₂O₃. El diámetro hidráulico fue de 2.09 mm con un espesor mínimo de revestimiento de 87 μ m. La densidad de flujo másico fue de 4500 g/m².s, lo que implicó un Re de 300 en el canal. Se alimentó 1% de CO en aire. La presión y la temperatura de entrada fueron 101.3 kPa y 573 K, respectivamente. En el cálculo de se consideró una dispersión del Pt de 25%. Se consideró condición isotérmica del revestimiento (en una longitud diferencial en la coordenada axial), dado que el número de Prater (máximo gradiente de temperatura en el revestimiento) es igual a $\beta_0 = 4.83 \cdot 10^{-3}$.

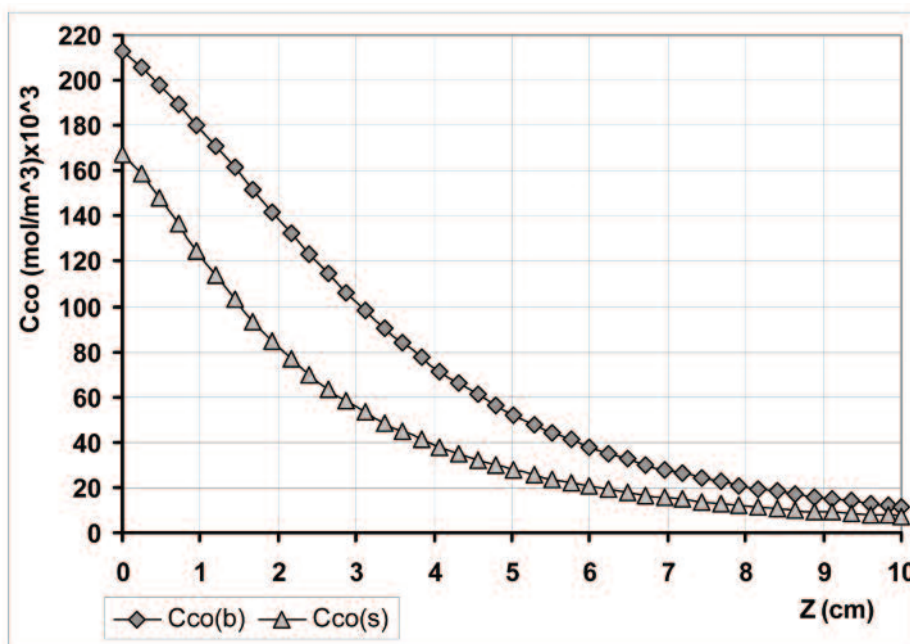


Figura 2.19: Perfiles de concentración de CO en el seno del fluido ($C_{CO(b)}$) y sobre la superficie externa del monolito ($C_{CO(s)}$).

La Figura 2.19 muestra los perfiles de concentración del CO en el seno del fluido y sobre la superficie externa del revestimiento, donde puede observarse una fuerte influencia de la transferencia externa de material.

Los perfiles de temperatura del seno del fluido y sobre la superficie externa del revestimiento, se muestra en la figura 2.20. Se observa un cambio apreciable entre la temperatura del seno del fluido y sobre el revestimiento catalítico, tanto puntualmente como a lo largo del reactor, dado que la reacción es fuertemente exotérmica.

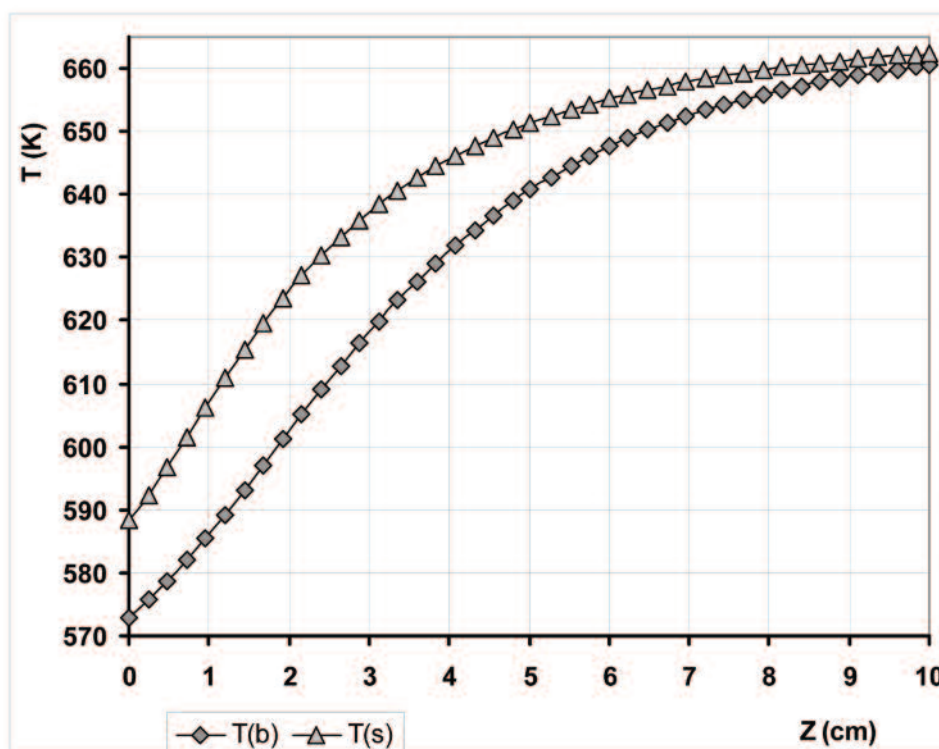


Figura 2.20: Perfiles de temperatura a lo largo del reactor monolítico. Temperatura global del fluido $T(b)$ y sobre la superficie del revestimiento $T(s)$.



Finalmente, en la figura 2.21, está indicado como varían los factores de efectividad intrínseco y global según la coordenada axial del reactor. Como puede observarse existe un punto donde el factor de efectividad intrínseco es igual al global, situación característica de un proceso de compensación entre los efectos de los fenómenos de transporte de materia y energía sobre la reacción química. Situación que puede presentarse cuando se llevan a cabo reacciones exotérmicas.

2.7.2.2. Reacción de Descomposición de NO

Tomašić *et al.*,(2004) utilizaron un reactor monolítico cuadrado de cordierita sobre la cual se depositó una capa catalítica zeolítica de Cu/ZSM-5. La longitud del monolito fue de $L_Z = 75$ mm, siendo el diámetro hidráulico de los canales de $d_{h1} = 1,537$ mm (monolito denominado MZ1). Para esta muestra (MZ1), la no uniformidad del washcoat está caracterizada por un radio del washcoat en las esquinas de $R_c = 0,346$ mm y un espesor mínimo de revestimiento catalítico de $\delta = 153$ μ m.

También prepararon una segunda muestra (MZ2) que posee una longitud característica global (cociente entre la sección transversal del washcoat y su perímetro de interfase) de $L_{cg} = 527$ μ m. La distribución del material catalítico (centros activos) es uniforme en el washcoat (proceso denominado dip-coating). Llevaron a cabo la reacción de descomposición de (NO) a presión atmosférica, a una temperatura de 673K y con un flujo molar de NO a la entrada de 6.816×10^{-6} (moles de NO/s), siendo el valor de Λ_V igual a 0.402 para el washcoat MZ1 y 0.702 para la muestra MZ2. La alimentación consistió en 4% en volumen de (NO) en Helio (He).

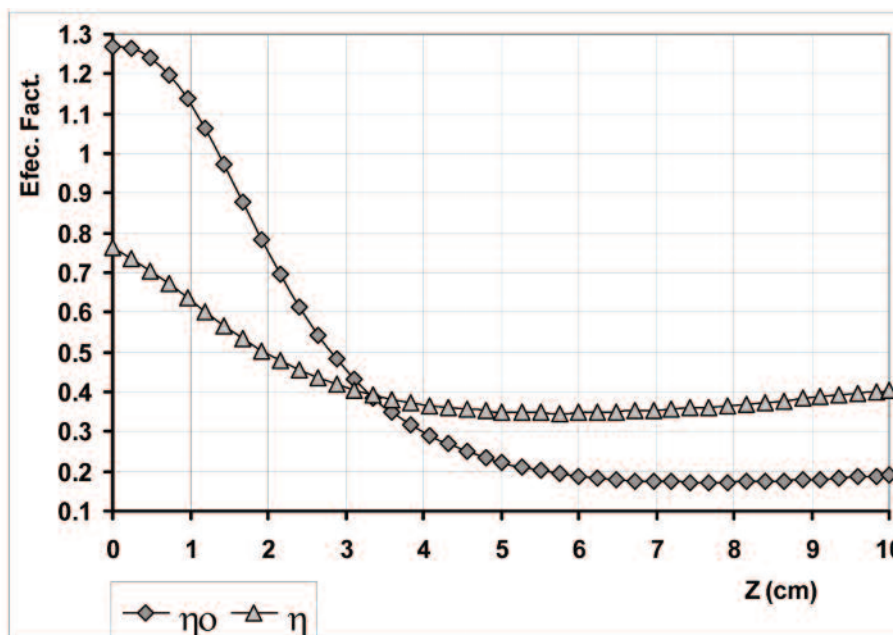
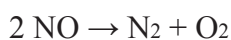


Figura 2.21: Variación del Factor de Efectividad intrínseco (η) y global (η_0) a lo largo del reactor monolítico.

La expresión cinética intrínseca de la reacción:



es

$$r = \frac{k C_{\text{NO}}^2}{\left(1 + \sqrt{K_D C_{\text{O}_2}}\right)^2} \quad \frac{\text{mol of NO}}{\text{m}^3 \text{ s}} \quad (2.223)$$

Los valores de las constantes cinéticas, por unidad de volumen de washcoat, para el monolito MZ1 y el MZ2, son:



$$k_1 = 100 \frac{m^3}{mol \cdot s} \quad y \quad k_2 = 360 \frac{m^3}{mol \cdot s}$$

La constante de equilibrio de adsorción, bajo las mismas condiciones, viene dado por:

$$K_D = 0,02 \frac{m^3}{mol}$$

Debido a la baja concentración del reactivo se genera una muy pequeña cantidad de calor por lo que se el sistema se lo considera isotérmico.

Para el cálculo del coeficiente de transferencia materia pelicular medio se utilizó la correlación de Holmgren-Andersson, 1998, antes mencionada (ecuación 2.222).

Estimación del factor de efectividad

Considerando la expresión cinética (2.223), la velocidad de reacción adimensional $r^*(C)$ y la derivada primera con respecto de C evaluada en $C = 1$, ($r^{*'}(1)$), utilizando C para indicar la concentración adimensional del NO, resultan:

$$K = \sqrt{K_D C'_{Os}} \quad \Gamma_o = -\frac{D_{efNO}}{2 D_{efO_2}} \frac{C'_{NOs}}{C'_{O_2s}}$$

Con $r^{*'}(1) = 2 - \frac{K \Gamma_o}{(1+K)}$

y $r^*(C) = \frac{C^2 (1+K)^2}{[1 + K(1 + \Gamma_o(C-1)^{1/2})]^2}$

Perfiles de Concentración de reactivos y productos

La Figura 2.22, muestra el resultado de la estimación del valor de la concentración de reactivos y productos a lo largo del reactor mediante el procedimiento aquí desarrollado (línea continua), junto a los resultados experimentales obtenidos por Tomašić *et al.*, 2004.

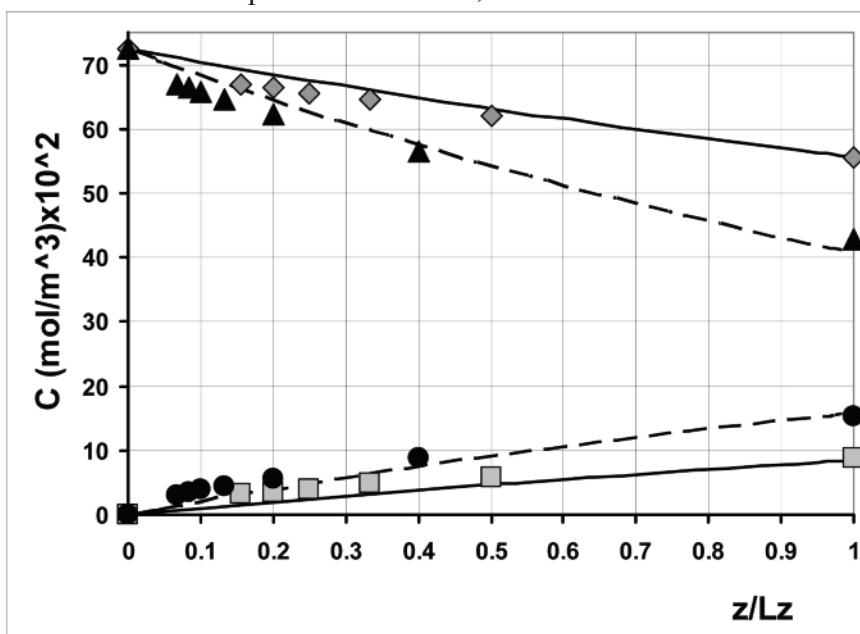


Figura 2.22: Perfiles de concentración de NO (arriba) y de O_2 (abajo) obtenidos por la simulación. Datos experimentales: MZ1 (grises). MZ2 (negros).



También se incluyen en la figura los resultados estimados y experimentales correspondientes a la muestra MZ2.

Como puede observarse en la Figura 2.22, la concordancia entre lo estimado en la simulación y los resultados experimentales es muy buena y es prácticamente igual a los resultados obtenidos por Tomašić *et al.* (2004), utilizando un modelo completo en 2D para la descripción tanto de la fase gaseosa como de la sólida (washcoat).

Los factores de efectividad intrínseco (η) y global (η_0) a lo largo del reactor, para las dos muestras, se muestran en la Figura 2.23. Como puede apreciarse el hecho de que el monolito MZ2 tenga un espesor de más del doble del MZ1 trae como consecuencia que el efecto de la transferencia interna de materia sea sustancialmente mayor que para el caso de MZ1 (considerando el valor de η en cada caso), pero una mayor conversión a la salida debido a una cantidad mayor de catalizador (washcoat) en el caso de MZ2. De todas maneras el efecto del proceso difusión – reacción en el washcoat es importante en ambos casos; η es del orden de 0,3 y 0,15 para los casos MZ1 y MZ2, respectivamente.

Como puede constatarse con el modelo simple de 1D para la descripción del reactor monolítico, que tiene en cuenta el proceso simultáneo de difusión-reacción en el washcoat y la transferencia desde el seno de la fase fluida a la superficie externa del monolito, se obtienen los perfiles de concentración a lo largo del reactor, que coinciden muy bien con los datos experimentales y permiten por lo tanto simular la performance del reactor en su totalidad. Esto se logra utilizando el esquema de cálculo iterativo, siempre algebraico, del factor de efectividad y la determinación de las concentraciones en el seno del fluido y sobre la superficie externa del washcoat, tal como fue planteado en el punto 2.6.1.

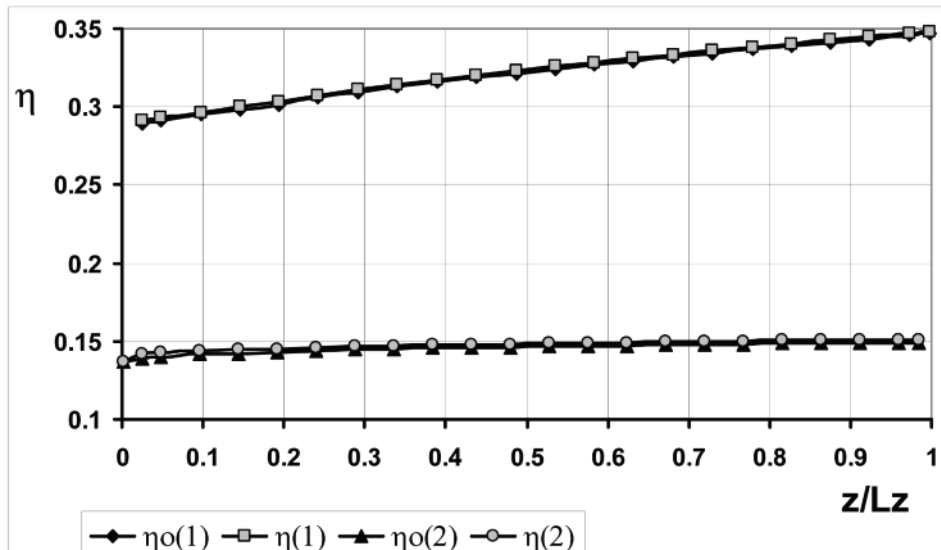


Figura 2.23: Variación del factor de efectividad intrínseco (η) y global (η_0) a lo largo del reactor. Monolito MZ1 (arriba). Monolito MZ2 (abajo).

La diferencia relativa porcentual entre el valor de la concentración en el seno del fluido y sobre la superficie externa del washcoat es muy baja, 0,75% para el monolito MZ1 y de 1,24% para el MZ2, por lo que la diferencia entre los valores del factor de efectividad intrínseco y global son muy pequeñas. Lo que significa que el efecto de la transferencia externa de materia es despreciable. Sin embargo, la conversión a la salida del reactor monolítico MZ2 es mayor al que tiene washcoat MZ1 dado la mayor cantidad de catalizador y espesor de revestimiento del MZ2 respecto del MZ1.



2.8. Guía básica para establecer cual de los Transportes es el más Limitante. (El externo, interfase fluido - sólido catalítico o en el interno en la pastilla)

Para analizar la importancia relativa de las resistencias de transporte de materia y energía en la interfase fluido - sólido catalítico realizaremos los balances respectivos en la película que rodea la pastilla catalítica.

2.8.1. Transporte de Interfase

Si el sistema se encuentra en estado estacionario, entonces:

$$h_e (T_s' - T_0') S_X = r_{ef} (-\Delta H) V_p \quad (2.224)$$

$$k_c (C_{A0}' - C_{As}') S_X = r_{ef} V_p \quad (2.225)$$

Habiendo considerando $\alpha_A = -1$

Por lo tanto

$$k_c (C_{A0}' - C_{As}') S_X (-\Delta H) = h_e (T_s' - T_0') S_X \quad (2.226)$$

$$(T_s' - T_0') = \left(\frac{k_c}{h_e} \right) (-\Delta H) (C_{A0}' - C_{As}') \quad (2.227)$$

Pero en el punto 2.2., ecuación (2.18), se estableció que la correlación, por analogía entre las transferencias de materia y energía, es:

$$\left(\frac{J_D}{Sc^{2/3}} \right) \approx (0,7 a 1) \left(\frac{J_H}{Pr^{2/3}} \right) \quad (2.228)$$

Tomando el valor uno en la correlación, y dado que:

$$k_c = \frac{J_D G}{\rho_f Sc^{2/3}} \quad \text{y} \quad h_e = \frac{J_H Cp_f G}{Pr^{2/3}} \quad (2.229)$$

$$\left(\frac{k_c}{h_e} \right) = \left[\left(\frac{J_D}{J_H} \right) \left(\frac{Pr}{Sc} \right)^{2/3} \right] \left(\frac{1}{\rho_f Cp_f} \right) \quad (2.230)$$

Como en general

$$\rho_f \approx 10^{-3} \frac{g}{cm^3} \text{ (gases)}$$

y

$$\rho_f \approx 1 \frac{g}{cm^3} \text{ (líquidos)}$$

Siendo $Cp_f \approx 1 \frac{cal}{g \cdot ^\circ C}$ (gases y líquidos, salvo el H₂)

Por lo que, atento a la ecuación (2.230), será:

$$\left(\frac{k_c}{h_e} \right) \approx 10^3 \frac{cm^3 \cdot ^\circ C}{cal} \text{ (gases)} \quad \left(\frac{k_c}{h_e} \right) \approx 1 \frac{cm^3 \cdot ^\circ C}{cal} \text{ (líquidos)}$$

Volviendo a la ecuación (2.227) y reemplazando la relación (k_c/h_e) obtenemos:



$$(T'_s - T'_0) = \left[\left(\frac{J_D}{J_H} \right) \left(\frac{\text{Pr}}{\text{Sc}} \right)^{2/3} \right] \left[\frac{(-\Delta H) C'_{A0}}{\rho_f C p_f} \right] \left[\frac{(C'_{A0} - C'_{As})}{C'_{A0}} \right] \quad (2.231)$$

Suponiendo una diferencia de concentración relativa tal que no genere una limitación en el transporte externo de materia del orden del 5% (valor universalmente aceptado para tal fin), es decir:

$$\left[\frac{(C'_{A0} - C'_{As})}{C'_{A0}} \right] \leq 0.05 \quad (2.232)$$

El salto térmico en la película dependerá de:

$$\left[\frac{(-\Delta H) C'_{A0}}{\rho_f C p_f} \right] \quad (2.233)$$

Valores normales de estos parámetros son:

$$(-\Delta H) \approx 20.000 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

y

$$C'_{A0} \approx 2 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \text{ (gases)} \quad \text{y} \quad C'_{A0} \approx 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \text{ (líquidos)}$$

De donde:

$$(T'_s - T'_0) \approx 20^\circ \text{C}$$

Con lo que podemos concluir que en la película que rodea a la pastilla catalítica (interfase sólido - fluido), la influencia del transporte de energía es mucho más limitante que la correspondiente a la transferencia de materia. Ya que con una diferencia relativa de concentración del orden del 5% se alcanzan diferencias de temperatura del orden de los 20°C. Esta diferencia de temperatura produce una variación significativa en la velocidad de reacción dada la dependencia exponencial de esta con la temperatura y por lo tanto una influencia notable del transporte de energía externo frente al transporte de materia en la misma zona.

2.8.2. Transporte Intraparticular

En el punto 2.5, según ecuaciones (2.95) y (2.96), obtuvimos las expresiones que nos relacionan las concentraciones de los reactivos y la temperatura con la concentración del componente guía:

$$C_i = \Gamma_i (C_A - 1) + 1 \quad (2.234)$$

$$T = \beta (1 - C_A) + 1 \quad (2.235)$$

La ecuación (2.235) nos plantea:

$$\frac{T'}{T'_s} = \beta \left[1 - \left(\frac{C'_A}{C'_{As}} \right) \right] + 1 \quad \text{o} \quad \left(\frac{T'}{T'_s} \right) - 1 = \beta \left[1 - \left(\frac{C'_A}{C'_{As}} \right) \right] \quad (2.236)$$

Reemplazando a β por su definición, ecuación (2.90)

$$T' - T'_s = \frac{(-\Delta H) D_{Aef}}{k_{ef}} (C'_{As} - C'_A) \quad (2.237)$$

El mínimo valor que puede tomar la concentración del reactivo guía dentro de la pastilla es cero



(consumo total del reactivo), lo que genera la máxima diferencia de temperatura posible, por lo que:

$$(T'_{\max} - T'_s) = \frac{(-\Delta H) D_{Aef} C'_{As}}{k_{ef} T'_s} = \beta \quad (2.238)$$

Por lo tanto β representa el máximo incremento relativo de temperatura en la pastilla catalítica.

Valores típicos de β oscilan entre (-0,1) y (0,1) siendo los más comunes del orden de (0,005 a 0,05) por lo que en estos últimos casos puede considerarse a las pastillas trabajando isotérmicamente, aunque no así el reactor donde se lleva a cabo la reacción.

Como puede observarse, dentro de la pastilla catalítica las limitaciones de transporte de materia son mucho más importantes que las de energía. Vimos en el planteo realizado que para un cambio en la concentración del reactivo del 100% dentro de la pastilla, el cambio en la temperatura relativa como máximo llega al valor de β .

2.9. Conclusiones

Mediante este planteo se presentó los fundamentos y la metodología que nos permite obtener el factor de efectividad para una reacción catalítica heterogénea que contempla cualquier tipo de expresión cinética, geometría de pastilla catalítica, condición térmica (isotérmica, exotérmica o endotérmica) y distribución de actividad catalítica en el catalizador.

También se planteó la técnica a seguir para tener en cuenta las resistencias a la transferencia de materia y energía en la interfase fluido - sólido catalítico.

Así se completó el estudio de las influencias de transporte sobre las reacciones catalíticas heterogéneas, lo que nos permite el cálculo del factor de efectividad bajo diferentes condiciones y posibilita su aplicación en el diseño y simulación de todo tipo de reactores catalíticos heterogéneos.



2.10. Bibliografía

Puntos 2.1. y 2.2.

Bird, R., Stewart, W. y Lightfoot, E.; "*Fenómenos de Transporte*", Ed. Reverte, Barcelona (1964).

Sherwood, T.; Pigford R. y Wilke, C.; "*Transferencia de Masa*", Ed. Géminis, Buenos Aires, (1979).

Satterfield, C.N. y Sherwood, T.; "*The Role of Diffusion in Catalysis*". Addison - Wesley (1963).

Calo, J.; Henley, E.; "*Heterogeneous Catalysis*", Serie E, Vol. 3, AIChEMI, New York (1981).

Calo, J.; Henley, E.; "*Stagewise and Mass Transfer Operations*", Serie B, Vol.5, AIChEMI, New York (1984).

El-Kayar, A.; Farag, H.; Noseir, S.; Sedahmed, G.; "Liquid-solid mass Transfer in Packed Beds of Raschig rings with upward two-phase (gas-liquid) flow"; *The Chem. Eng. J. and Biochem. Eng. J.*; **62**, 61-65 (1996).

Punto 2.3.

Poling, B.; Prausnitz, J.; O'Connell, J.; "*The Properties of Gases and Liquids*", McGraw-Hill, New York (2004).

Froment, G.; Bischoff, K.; "*Chemical Reactor Analysis and Design*", John Wiley, New York, 2nd Ed. (1990).

Clark, A.; "*The Theory of Adsorption and Catalysis*", Academic Press, New York, (1970).

Krishna, R., Wesselingh, J.A.; "The Maxwell-Stefan approach to Mass Transfer", *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 861-911 (1997).

Butt, J.; "Catalytic Effectiveness in Multicomponent and Variable Diffusivity Systems"; *AIChE J.*; **9**, 707 - 720 (1963).

Gonzo, E.; "Multicomponent Diffusion in a Network of Heterogeneous Catalytic Reactions"; *Latin American Applied Research*; **24**, 273 - 276 (1994).

Gilliland, E., Baddour, R., Perkinson, G., Sladek, K.; "Diffusion on Surfaces. I. Effect of Concentration on the Diffusivity of Physically adsorbed Gases"; *Ind.Eng.Chem.Fundam.*; **13**, 95 - 100 (1974).

Sladek, K., Gilliland, E., Baddour, R.; "Diffusion on Surfaces. II. Correlation of Diffusivities of Physically and Chemically adsorbed Species"; *Ind. Eng. Chem. Fundam.*; **13**, 100 - 105 (1974).

Satterfield, C.N.; "*Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*", McGraw-Hill, New York (1991).

Puntos 2.4.

Gonzo, E.E.; "A Rapid and Accurate Gravimetric Technique for Measuring the Specific Surface Areas



of Porous Solids”; Appl. Catal.; **2**, 359 - 362 (1982).

Gomes, V.; Fuller, O.; “Dynamics of Propene Metathesis: Physisorption and Diffusion in Heterogeneous Catalysis”; AIChE J.; **42**, 204 – 213 (1996).

Ho, F.; Strieder, W.; “A Variational Calculation of Effective Surface Diffusion Coefficient and Tortuosity”; Chem. Eng. Sci.; **36**, 253 – 258 (1981).

Van Deemter, J.; Zuiderweg, F.; Klinkenberg, A.; “Longitudinal Diffusion and Resistance to Mass Transfer as Causes of nonideality in Chromatography”; Chem. Eng. Sci.; **5**, 271 – 289 (1956).

Pazdernik, O.; Schneider, P.; “Peack Moments for Gas Chromatographic Columns with Pressure drop”; J. Chromat.; **207**, 181 -191 (1981).

Burghardt, A.; Rogut, J.; Gotkouska, J.; “Diffusion Coefficients in Bidispersed Porous Structures”; Chem, Eng. Sci.; **34**, 2463 - 2476 (1988).

Reyes, S.; Iglesias, E.; Jensen, K.; “Application of Percolation Theory Concepts to the Analysis of Gas – Solid Reactions”; Solid State Ionics; **32-33**, 833 - 842 (1989).

Reyes, s.; Iglesia, E.; “Effective Diffusivities in Catalyst Pellets: New Model Porous Structure and Transport Simulation Techniques”; J. Catal.; **129**, 457 - 472 (1991).

Reyes,S.; Iglesia, E.; Chapter 5, p. 89 in "*Computer Aided Design of Catalyst*". Becker R. and Pereira C. Eds. Marcel Dekker, New York (1993).

Reyes, S.; De Martin, G.; Kelkar, C.; Ernst, R. y Iglesias, E.; A.C.S. Div. Ptr. Chem. Preprints; **34**, 895 (1993).

Gonzo, E.E.; “A Parallel-Consecutive Reaction Scheme in Three Dimensional Pore Structure Catalyst Pellet”; Latin American Applied Research, **32**, 171 – 175 (2002a).

Sotirchos, S.; “Steady-state versus Transient Measurement of Effective Diffusivities in Porous Media using the Diffusion-Cell Method”; Chem. Eng. Sci.; **47**, 1187 - 1198 (1992).

Sharma, R.; Cresswell, D.; Newson, E.; “Effective Diffusion Coefficients and Tortuosity Factor for Commercial Catalysts”; Ind. Eng. Chem. Res.; **30**, 1428 – 1433 (1991).

Satterfield, C.N.; "*Heterogeneous Catalysis in Practice*", Mc Graw-Hill, New York (1980).

Satterfield, C.N.; "*Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*", McGraw-Hill, New York (1991).

Lee, S.; Seader, J.; Tsai, Ch.; Massoth, F.; ”Solvent and Temperature Effects on Restrictive Diffusion under Reaction Conditions”; Ind. Eng. Chem. Res.; **30**, 607 – 613 (1991)

Lee, S.; Seader, J.; Tsai, Ch.; Massoth, F.; ”Restrictive Liquid-Phase Diffusion and Reaction in Bidispersed Catalysts”; Ind. Eng. Chem. Res.; **30**, 1683 – 1693 (1991).

Park, I.; Do, D.D.; Rodrigues, A.; “Measurement of the Effective Diffusivity in Porous Media by the



Diffusion-Cell Method”; Catal.Rev.-Sci. Eng.; **38**, 189 - 247 (1996).

Haynes Jr., H.; “The Experimental Evaluation of Catalyst Effective Diffusivity”; Catal. Rev.-Sci. Eng.; **30**, 563 – 627 (1988).

Tavman, I.; “Effective thermal Conductivity in Granular Materials”; Int. Comm. Heat Mass Transfer: **23**,169 - 176 (1996).

Tavman, I.; en "*Convective Heat and Mass Transfer in Porous Media*". S. Kakac et al. Eds.. Kluwer Academic Publ., Holanda (1991).

Gonzo, E.E.; "Estimating Correlation for the Effective Thermal Conductivity of Granular Materials"; Chem. Eng. J.; **90**, 299 - 302 (2002b).

Chiew, Y.C., Glandt, E.; “The Effect of Structure on the Conductivity of Dispersion”; J. Coll. Interf. Sci.; **94**, 90 - 104 (1983).

Punto 2.5.

Aris, R.; "*The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts*", Claredon, Oxford (1975).

Petersen, E.; "*Chemical Reactor Analysis*", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New York (1965).

Gottifredi, J.C.; Gonzo, E.E.; “The Perturbation and Matching Technique to Solve Transport Phenomena Problems”, en "*Advances in Transport Processes*", Vol. 4, Capítulo 7. Ed. Mujumdar y Mashelkar. Wiley Eastern, New Delhi, , (1987).

Churchill, S.; Usagi, R.; “A General Expression for the Correlation of Rates of Transfer and other Phenomena”; AIChE J.; **18**, 1121 - 1128 (1977).

Churchill, W.; “A Generalized Expression for the Effectiveness Factor of Porous Pellet”; AIChE J.; **23**, 208 -210 (1977).

Churchill, W.; “Interaction of Chemical Reactions and Transport. An Overview”; Ind. Eng. Chem. Res.; **44**, 5199 – 5212 (2005).

Gottifredi, J.C.; Gonzo, E.E.; Quiroga, O.D.; "Effectiveness Factor Calculations", en "*Concepts and Design of Chemical Reactors*", Whitaker, S y Cassano, A.; Eds. Gordon and Breach Pub. (1987).

Gottifredi, J.C.; Gonzo, E.E.; Quiroga, O.D.; "Isothermal Effectiveness Factor. I: Analytical Expression for Single Reaction with Arbitrary Kinetics, Slab Geometry"; Chem. Eng.Sci.; **36**, 705 - 711 (1981).

Gottifredi, J.C.; Gonzo, E.E.; Quiroga, O.D.; "Isothermal Effectiveness Factor. II: Analytical Expression for Single Reaction with Arbitrary Kinetics, Geometry and Activity Distribution"; Chem. Eng.Sci.; **36**, 713 - 719 (1981).

Gonzo, E.E., Gottifredi, J.C., Romero, L.C.; "On the Rational Approximation of the Effectiveness Factor for Single and Parallel Reactions"; Canadian Chem. Eng. Conference 1983, Vol.2, 598 - 602.



Gonzo E.E.; Gottifredi, J.; "Estimación de Factores de Efectividad no Isotermicos con Expresiones Analíticas Simples"; Lat. Am. J. Heat Mass Transfer; **6**, 113 - 129 (1982).

Roberts, G.W.; Satterfield, C.N.; "Effectiveness Factor for Porous Catalysts"; Ind. Eng. Chem. Fundam.; **4**, 289 (1965).

Roberts, G.W.; Satterfield, C.N.; "Effect of Geometry on Catalyst Effectiveness Factor. Langmuir-Hinshelwood Kinetics"; Ind. Eng. Chem. Fundam.; **5**, 325 - 326 (1966).

Gottifredi, J.C., Gonzo, E.E.; "An approximate expression for predicting concentration and temperature profiles inside a catalyst pellet"; Chem. Eng. Sci.; **51**, 835-837 (1996).

Gottifredi, J.C., Gonzo, E.E.; "Approximate expression for the effectiveness factor estimation and a simple numerical method for concentration profile calculation in porous catalyst"; Chem. Eng. J.; **109**, 83-87 (2005).

Punto 2.6

Au, S.S.; Dranoff, J.; Butt, J.; "Nonuniform Activity Distribution in Catalyst Particles: Benzene Hydrogenation on supported Nickel in a Single Pellet Diffusion Reactor"; Chem. Eng. Sci.; **50**, 3801 - 3812 (1995).

Li, M.D.; Li, Y.W.; Qin, Z.F.; Chen, S.Y.; "Theoretical Prediction and Experimental Validation of the Egg-Shell Distribution of Ni for Ni/Al₂O₃ Catalysts"; Chem. Eng. Sci.; **49**, 4889 - 4895 (1994).

Gottifredi, J.C.; Gonzo, E.E.; "Approximate Effectiveness Factors Estimation for Wave Shell Catalyst"; Chem. Eng. Comm.; **128**, 127 - 134 (1994).

Gonzo, E.E.; Gottifredi, J.C.; "Steady State Simulation of a Packed Bed Reactor for the Partial Oxidation of Methanol to Formaldehyde. Influence of Diffusional Phenomena and Catalyst Activity Distribution within the Pellet" Chem. Eng. Comm.; **168**, 127 - 143 (1998).

Punto 2.7

Farina, I.; Ferretti, O.; Barreto G.; "Introducción al Diseño de Reactores Químicos", EUDEBA, Buenos Aires (1986).

Gonzo, E.E.; "Simulación de Reactores Monolíticos teniendo en cuenta Washcoat No Uniforme y Cinéticas Complejas"; XXII Congreso Interamericano de Ingeniería Química 2006. Buenos Aires, 1 al 4 de octubre de 2006.

Gonzo, E.; "Hydrogen from Methanol-Steam Reforming. Isothermal and Adiabatic Monolith Reactor's Simulation"; International Journal of Hydrogen Energy, **33**, 3511 - 3516 (2008).

Ullah, U., Waldram, S.P., Bennett, C.J. and Truex, T.; "Monolithic Reactors: Mass Transfer Measurements Under Reacting Conditions"; Chem. Eng. Sc., **47**, 2413 - 2418 (1992).

Holmgren, A.; Andersson, B.; "Mass transfer in Monolith catalyst - CO oxidation Experiments and



Simulations”; Chem. Eng. Sc., **53**, 2285 - 2298 (1998).

Gonzo, E.E.; Gottifredi, J.C.; “Heat and Mass Transfer Limitations in Monolith Reactor Simulation with Non Uniform Washcoat Thickness”; Latin American Applied Research, **40**, 15-21 (2010).

Tomašić, V., Zrnčević, S.; Gomzi, Z.; “Direct Decomposition of NO in a Monolith Reactor: Comparison of Mathematical Models”; Catal. Today, **90**, 77 - 83 (2004).

Punto 2.8

Carberry, J.J.; "*Chemical and Catalytic Reaction Engineering*", Mc Graw-Hill, New York (1976).

Trambouze P.; Van Landeghem, H.; Wauquier, J.; "*Chemical Reactors. Design, Engineering, operation*", Ed. Technip, 1988.

Smith, J.M.; "*Ingeniería de la Cinética Química*", Compañía Editorial Continental, Mexico, 1991.



TERCERA PARTE

CRITERIOS TEORICOS Y EXPERIMENTALES PARA EL DIAGNOSTICO DE LIMITACIONES DE TRANSPORTE EN REACCIONES CATALITICAS HETEROGENEAS



Introducción

En las reacciones catalíticas heterogéneas tanto los productos como los reactivos de las reacciones que se llevan a cabo en el sistema deben superar una serie de etapas de transporte antes o después de producirse las etapas que caracterizan a la transformación química.

El poder cuantificar el efecto de cada una de las etapas previas y posteriores a la reacción química o bien poder verificar si las limitaciones que ellas introducen son importantes o no, constituye una cuestión de fundamental importancia en la ingeniería de las reacciones y reactores químicos.

Es bien sabido que los datos experimentales catalíticos deben estar libres de toda influencia de transporte para poder, a partir de ellos, obtener las expresiones cinéticas intrínsecas y las actividades y selectividades correctas del catalizador (Butt, 1980; Boudart y Djega-Maridasou, 1984; Dumesic et al., 1993).

Por ello es de suma utilidad contar con "criterios" para establecer con toda claridad si las resistencias en la transferencia de calor y materia tanto dentro de la pastilla o sólido catalítico poroso (gradientes intraparticulares), como las que se producen entre la superficie externa del mismo y el fluido que la rodea (gradientes interparticulares o de interfase) pueden ser despreciados.

Entre los criterios existentes están los denominados "experimentales" que se basan exclusivamente en pruebas experimentales para detectar la existencia o no de limitaciones de transporte y los denominados "teóricos" que ahorran esfuerzo experimental pero que necesitan del conocimiento de algunos parámetros vinculados con la cinética del proceso.

Cada uno de ellos tiene sus ventajas y desventajas que puntualizaremos a medida que desarrollemos el tema.

3.1. Criterios Teóricos

En el desarrollo de este tema se deducirán dos criterios generales, uno para verificar los efectos de los transportes de materia y energía intraparticulares y otro para los de interfase; los que abarcan a todos los criterios particulares que hasta ahora se presentaron en la literatura y todo otro caso, con la única limitación de que en el sistema se lleve a cabo una única reacción química (Gonzo y Gottifredi, 1983a).

3.1.1. Criterio para establecer limitaciones Intraparticulares

Consideremos el problema de estimar el factor de efectividad h en una pastilla catalítica donde se lleva a cabo una reacción química. La expresión de la velocidad de reacción adimensional $r^*(C_A)$, será función de la concentración adimensional del componente guía C_A . Esto es posible dado que la concentración de los otros componentes como así también la temperatura están relacionados fácilmente con la concentración de la especie limitante.

El balance adimensional de materia para el componente guía C_A , considerando que dentro de la pastilla puede existir una distribución no uniforme de sitios activos en término de la función normalizada $f(x)$ (ecuación 2.144), es:

$$\left(\frac{1}{x^n}\right)\left(\frac{d}{dx}\right)x^n\left(\frac{dC_i}{dx}\right) = \Gamma_i h^2 f(x) r^*(C_A) \quad (3.1)$$



con

$$h^2 = \frac{R^2 r_s}{C'_{As} D_{Aef}} \quad (h : \text{Módulo de Thiele}) \quad (3.2)$$

Sujeto a las siguientes condiciones de contorno:

$$\frac{dC_A}{dx} = 0 \quad \text{en } x = 0 \quad C_A = 1 \quad \text{en } x = l \quad (3.3)$$

Teniendo en cuenta que la simetría utilizada es la central, R (la longitud característica) es el radio para geometría cilíndrica y esférica y la mitad del espesor para geometría plana.

Para los otros componentes como para la temperatura las ecuaciones de balance adimensionales correspondientes son:

$$\left(\frac{1}{x^n}\right)\left(\frac{d}{dx}\right)x^n\left(\frac{dC_i}{dx}\right) = \Gamma_i h^2 f(x) r^*(C_A) \quad (3.4)$$

$$\left(\frac{1}{x^n}\right)\left(\frac{d}{dx}\right)x^n\left(\frac{dT}{dx}\right) = -\beta h^2 f(x) r^*(C_A) \quad (3.5)$$

Con condiciones de borde:

$$\frac{dC_i}{dx} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{dT}{dx} = 0 \quad \text{en } x = 0 \quad (3.6)$$

$$C_i = T = 1 \quad \text{en } x = l \quad (3.7)$$

siendo

$$\Gamma_i = -\left[\frac{D_{Aef} C'_{As}}{D_{ief} C'_{is}}\right] \alpha_i \quad \beta = \frac{D_{Aef} C'_{As} (-\Delta H)}{\kappa_{ef} T'_s} \quad (3.9)$$

Resolviendo el sistema se obtienen las relaciones entre las concentraciones de los distintos componentes y de la temperatura, con la concentración del componente guía (ecuaciones 2.95 y 2.96):

$$C_i = \Gamma_i (C_A - 1) + 1 \quad (3.10)$$

$$T = \beta (1 - C_A) + 1 \quad (3.11)$$

Debemos recordar que el coeficiente estequiométrico del componente guía lo tomamos, arbitrariamente como $\alpha_A = -1$, cosa que es siempre posible de realizar.

Como planteamos en el tema anterior, la ecuación diferencial (3.1) no tiene solución analítica dado que $r^*(C_A)$ es normalmente una función no lineal en C_A . Afortunadamente, desde el punto de vista ingenieril; uno no está interesado en resolver completamente la ecuación diferencial, lo que nos llevaría a obtener el perfil de concentración y temperatura en el catalizador; sino en estimar el denominado factor de efectividad η , definido como la relación entre la velocidad de reacción observada (medida o promedio en la pastilla) (r_{ef}) y la velocidad de reacción calculada con las condiciones sobre la superficie externa de la pastilla (r_s). De acuerdo a esta definición y considerando despreciables las resistencias externas (ecuación 2.151):

$$\eta = (n+1) \int_0^1 f(x) r^* x^n dx \quad (3.12)$$



Además, también se demostró que:

$$\eta = \left[\frac{(n+1)}{h^2} \right] \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{x=1} \quad (3.13)$$

Por lo que para determinar el valor de η solo necesitamos el valor de la derivada primera de la concentración adimensional del componente guía sobre la superficie externa de la pastilla catalítica.

Sin embargo, para establecer criterios para el diagnóstico de limitaciones de transporte y teniendo en cuenta la definición del módulo de Thiele, ecuación (3.2), para que no existan controles difusionales interno en la pastilla (pequeños o despreciables gradientes de concentración y temperatura), h debe ser pequeño, porque en ese caso:

$$h \rightarrow 0 \quad \eta \rightarrow 1 \quad (3.14)$$

De esta manera la velocidad de reacción promedio en la pastilla (r_{ef}) será igual a la velocidad de reacción evaluada en condiciones existentes sobre la superficie externa de la pastilla catalítica (r_s).

El criterio más generalmente aceptado (universalmente), establece que:

$$|\eta - 1| \leq 0,05 \quad (3.15)$$

Donde el valor (0.05) es un valor arbitrario, desviación no mayor del 5% entre r_{ef} y r_s . Es decir, el criterio establece que si la desviación de η con respecto a la unidad es igual o menor del 5%, se considera que los efectos de los fenómenos de transporte sobre la reacción química son despreciables y por lo tanto los datos experimentales libres de toda influencia de transporte de materia y energía. Algunos investigadores consideran más adecuado el valor de (0,02) en la ecuación (3.15) (Temkin, M. I., 1979).

Para cumplir con lo establecido por la ecuación (3.15), nos encontraremos ante el mismo problema planteado en la segunda parte de este libro cuando buscamos la solución del sistema para bajos valores del módulo de Thiele " h " ($h \rightarrow 0$), ecuación (2.131). Donde obtuvimos como solución (ecuación 2.139):

$$\eta \approx 1 - \sigma_1 \quad h^2 = 1 - h^2 r^{*1}(1) \sigma \quad (3.16)$$

con

$$\sigma = \left[\frac{\sigma_1}{r^{*1}(1)} \right] = - (n+1) \int_0^1 A_1(x) f(x) x^n dx \quad (3.17)$$

También se demostró que σ puede calcularse como (ecuación (2.156):

$$\sigma = (n+1) \int_0^1 x^{-n} \left[\int_0^x x^n f(x) dx \right]^2 dx \quad (3.19)$$

Como puede observarse de la ecuación (3.19), σ tiene un valor positivo, cualquiera sea la función $f(x)$.

Finalmente el criterio (3.15), teniendo en cuenta la ecuación (3.16), quedará fijado como:

$$|\sigma h^2 r^{*1}(1)| \leq 0.05 \quad (3.20)$$

Una forma más convencional y en función de parámetros observables o medibles:

$$\frac{r_{ef} R^2}{D_{Aef} C'_{As}} \leq \frac{0.05}{|\sigma r^{*1}(1)|} \quad (3.21)$$



El efecto de la geometría y de la distribución de material catalítico en la pastilla está incluido en σ , mientras que en $r^*(l)$ está concentrado el comportamiento cinético del sistema reaccionante. Siendo R la longitud característica (radio de la pastilla).

El criterio resultante (ecuación 3.21) puede considerarse como el criterio general necesario para establecer la ausencia de limitaciones de transportes intraparticulares, y es válida para cualquier expresión cinética bajo condiciones isotérmicas o no, y toma en cuenta la geometría de la pastilla como así también el tipo de distribución de material activo en la misma.

3.1.2. Criterio para establecer limitaciones en la interfase

En el análisis anterior hemos supuesto que no existía control difusional externo (de interfase), o bien conocíamos, de alguna manera, la concentración de los distintos componentes y la temperatura sobre la superficie externa de la pastilla. Ahora bien, si los efectos en la interfase son importantes (gradientes pronunciados) debemos analizar el transporte de materia y energía entre el seno de la fase fluida y la superficie externa de la pastilla (en la película que rodea la misma).

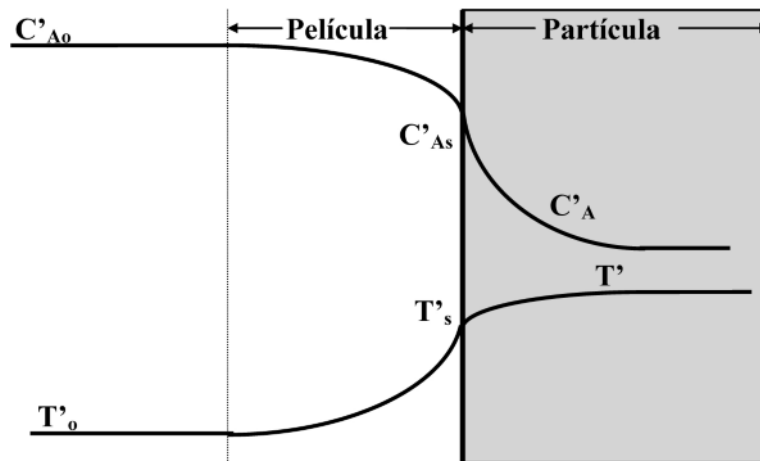


Figura 3.1: Perfiles de concentración y temperatura en el fluido y en una pastilla plana.

Este tema ya lo analizamos en el punto 2.6; ecuación (2.203), obteniéndose:

$$\frac{C'_{As}}{C'_{Ao}} = 1 - \left[\frac{\eta_o h_o^2}{Bi_m (n+1)} \right] \quad (3.22)$$

y para los otros componentes:

$$\frac{C'_{is}}{C'_{io}} = 1 - \left(\frac{\Gamma_{io} Bi_m}{Bi_{mi}} \right) \left[1 - \left(\frac{C'_{As}}{C'_{Ao}} \right) \right] \quad (3.23)$$

Donde:

$$Bi_m = \frac{k_c R}{D_{Aef}} \quad (\text{Biot de materia para la especie A}) \quad (3.24)$$

$$Bi_{mi} = \frac{k_{ci} R}{D_{ief}} \quad (\text{Biot de materia para la especie i}) \quad (3.25)$$

Además, según ecuación (2.209):

$$\frac{T'_s}{T'_o} = 1 + \left[\frac{\beta_o \eta_o h_o^2}{(n+1) Bi_e} \right] \quad (3.26)$$



siendo

$$Bi_e = \frac{h_e R}{k_{ef}} \quad (\text{Biot de energía}) \quad (3.27)$$

Definiendo como:

$$C_A^* = \frac{C'_{As}}{C'_{Ao}} \quad C_i^* = \frac{C'_{is}}{C'_{io}} \quad \text{y} \quad T^* = \frac{T'_s}{T'_o} \quad (3.29)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (3.22); (3.23); (3.26) y las definiciones (3.29); obtenemos:

$$C_A^* = 1 - \left[\frac{\eta_o h_o^2}{(n+1) Bi_m} \right] = 1 - \varepsilon_M \quad (3.30)$$

$$C_i^* = 1 - \delta_i \varepsilon_M \quad (3.31)$$

$$\text{y} \quad T^* = 1 + \phi_T (1 - C_A^*) = 1 + \phi_T \varepsilon_M \quad (3.32)$$

donde

$$\varepsilon_M = \frac{\eta_o h_o^2}{(n+1) Bi_m} \quad \delta_i = \frac{\Gamma_{io} Bi_m}{Bi_{mi}} \quad (3.33)$$

y

$$\phi_T = \beta_o \left(\frac{Bi_m}{Bi_e} \right) \quad (3.34)$$

El criterio para establecer la ausencia de limitaciones de transporte de interfase, donde se asume arbitrariamente que una desviación del 5% es aceptable (r_s y r_o no difieren entre sí, en más del 5%), podemos expresarlo como:

$$\left| 1 - \frac{\eta_o}{\eta} \right| \leq 0.05 \quad (3.35)$$

Pero considerando la definición de la variable C_A^* :

$$\frac{\eta_o}{\eta} = \frac{r_s}{r_o} = r^*(C_A^*) \quad (3.36)$$

Aquí es importante puntualizar que la función: $r^*(C_A^*) = r^*(C_A)$, es decir idéntica a la obtenida para encontrar las soluciones para el factor de efectividad (ecuación 2.105) o el criterio para limitaciones en el interior del catalizador (ecuación 3.21); con la única salvedad que deberá utilizarse las ecuaciones de relación (3.31 y 3.32) para la concentración del componente “i” y la temperatura, respectivamente. Por lo tanto, para obtener estas funciones adimensionales se procederá según lo indicado en el punto 2.5.4 de la segunda parte del libro.

Para cumplir con la condición establecida por el criterio (3.35); ε_M debe ser pequeño, ecuaciones (3.30), (3.31) y (3.32), o sea:

$$\text{Si } \varepsilon_M \ll 1 \quad \text{entonces} \quad C'_{As} \rightarrow C'_{Ao} \quad \text{y} \quad T'_s \rightarrow T'_o \quad (3.37)$$

Además:

$$\frac{\eta_o}{\eta} \rightarrow 1 \quad \text{o sea} \quad r_s \approx r_o \quad (3.39)$$



Expandiendo $r^*(C_A^*)$ en serie de Taylor alrededor del valor $C_A^*=1$, encontramos:

$$r^*(C_A^*) = r^*(1) + r^{*'}(1) \varepsilon_M + O(\varepsilon_M^2) \quad (3.40)$$

ya que según ecuación (3.30):

$$\varepsilon_M = 1 - C_A^* \quad (3.41)$$

Teniendo en cuenta que $r^*(1) = 1$; el criterio (3.35) puede expresarse como:

$$|r^{*'}(1) \varepsilon_M| \leq 0.05 \quad (3.42)$$

o en función de parámetros observables o medibles:

$$\frac{r_{ef} R^2}{D_{Aef} C'_{Ao}} \leq \frac{[(n+1) Bi_m 0.05]}{|r^{*'}(1)|} \quad (3.43)$$

Expresión que se obtuvo sin otra suposición que la existencia de una reacción química y puede tomarse como el criterio general para el diagnóstico de limitaciones en la interfase sólido catalítico – fluido.

3.1.3. Comentarios sobre los Criterios Teóricos

Como puede observarse, los criterios deducidos tanto para limitaciones intraparticulares (internas) como de interfase (externas), son absolutamente independientes entre sí. Sin embargo, primero debemos aplicar el criterio de limitaciones de interfase, y si este se cumple, aplicar el intraparticular con lo cual se comprueban todas las posibilidades de efectos de resistencias al transporte tanto de materia como de calor en todo el sistema.

En caso de reacciones exotérmicas los criterios pueden ser obedecidos y sin embargo existir importantes gradientes de temperatura y concentración debido a problemas de “compensación”; cosa que no ocurre con las reacciones endotérmicas o las isotérmicas.

Ejemplifiquemos la situación aplicando el criterio de limitaciones de transporte interno para el caso de una reacción **no isotérmica** con expresión cinética del tipo:

$$r = k C_A^a C_B^b \quad (3.44)$$

que se lleva a cabo en una pastilla catalítica cilíndrica ($n = 1$) con distribución uniforme de material activo, $f(x) = 1$. En este caso, considerado al reactivo “A” como el guía (Gonzo y Gottifredi, 1983b):

$$\frac{r_{ef} R^2}{D_{Aef} C'_{As}} \leq \frac{0.4}{|a + \Gamma_B b - \gamma \beta|} \quad (3.45)$$

Ya que: $r^{*'}(1) = a + \Gamma_B b - \gamma \beta$ y $\sigma = \frac{1}{8}$

Donde: $\gamma = \frac{E}{R T_s}$ (3.46)

es el número de Arrhenius.



Como γ es siempre positivo, y para reacciones endotérmicas β es negativo, de acuerdo al denominador de la ecuación (3.45), no existe la posibilidad de compensación, ya que en este caso el denominador de la ecuación (3.45) es suma de términos positivos.

Pero si la reacción es exotérmica, β y $(\gamma \beta)$ son positivos y:

$$|a + \Gamma_B b - (\gamma \beta)| \quad (3.47)$$

puede tender a cero y permitir que el criterio se cumpla, aún existiendo importantes gradientes de temperatura y concentración. En el punto de compensación:

$$a + \Gamma_B b = \gamma \beta \quad (3.48)$$

Es decir, el aumento de la velocidad de reacción por aumento de temperatura en la pastilla catalítica es exactamente compensado por la disminución de la misma por disminución de la concentración en el interior de la pastilla. Por ello es que se aconseja aplicar el criterio, por lo menos, a dos temperaturas distintas.

También puede aplicarse independientemente el criterio para las limitaciones al transporte de materia y, por aparte, para energía. Así:

$$\frac{r_{ef} R^2}{D_{Aef} C'_{As}} \leq \frac{0.4}{|a + \Gamma_B b|} \quad \frac{r_{ef} R^2}{D_{Aef} C'_{As}} \leq \frac{0.4}{|\gamma \beta|} \quad (3.49)$$

serán los criterios para controlar las limitaciones en la transferencia de materia y energía, para pastillas de geometría cilíndrica, respectivamente. Todo esto considerando que la cinética intrínseca de la reacción responda a la establecida por la ecuación (3.44) y se lleve a cabo en una pastilla de catalizador cilíndrica.

Aplicación de los criterios teóricos a procesos experimentales

a) Un ejemplo interesante de aplicación de los criterios teóricos y su comparación con resultados experimentales podemos apreciarlos en el trabajo presentado por Gonzo *et al.*, 1999, referido al efecto de la difusión interna en la hidrogenación catalítica de glucosa a sorbitol utilizando Boruro de Níquel soportado, en condiciones isotérmicas. En este caso la reacción:



Cuya expresión cinética, por unidad de volumen de pastilla catalítica, es:

$$r = 1.62 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-3998}{RT}\right) C_G P_H^{1/2} \quad \text{moles de glucosa/s.cm}^3_{\text{cat}}$$

Siendo C_G la concentración de glucosa en (moles/dm³) y P_H la presión parcial de hidrógeno en atmósferas. La reacción se llevó a cabo sobre un catalizador cuyas características son: 15% de boruro de níquel soportado en sílica gel, densidad $\rho = 0.94$ g/cm³, $S_g = 250$ m²/g, $V_g = 1.015$ cm³/g y porosidad $\epsilon = 0.7$.

La reacción en fase líquida se condujo a $T = 333K$ (60 °C), una presión de hidrógeno de 50 atmósferas, una concentración inicial de glucosa de 0,5 mol/dm³ y una carga de catalizador de 3% molar de Ni/glucosa. La concentración de hidrógeno en la solución de glucosa calculada a partir de distintas fuentes, a las condiciones indicadas es de $C'_H = 0.0363$ mol/dm³.

El coeficiente de difusión de la glucosa en solución es $D_G = 7.02 \times 10^{-6}$ (cm²/s) y su difusividad efectiva



en la pastilla catalítica $D_{Gef} = 7.7 \times 10^{-7}$ (cm²/s). Mientras que el coeficiente de difusión del hidrógeno en la solución y su difusividad efectiva en la pastilla son: 3.8×10^{-5} y 2.1×10^{-5} (cm²/s), respectivamente.

La reacción se llevó a cabo en un reactor Parr, discontinuo, en condiciones de presión de hidrógeno y temperatura constantes. Bajo estas condiciones la concentración de hidrógeno en solución permanece constante. Si bien la concentración de hidrógeno en solución es mucho más baja que la de la glucosa, su coeficiente de difusividad efectiva es mucho mayor por lo cual no es el reactivo limitante dentro de la pastilla catalítica, sino lo es la glucosa.

Tomando la glucosa como el componente guía:

$$\Gamma_H = \frac{D_{Gef} C'_G}{D_{Hef} C'_H} = 0.505$$

El objetivo es determinar cuál es el diámetro máximo de la pastilla catalítica esférica, que asegurara que no tengamos control difusivo interno en la misma y por lo tanto considerar a los datos experimentales libre de toda influencia de transporte interno de materia.

El factor de efectividad varía sensiblemente en función del tamaño de la pastilla catalítica. Así el factor de efectividad (η) es prácticamente igual a uno para diámetros de partículas de 0.05 mm o menores y cae a valores de 0.2 para pastillas de 2 mm de diámetro.

El criterio, considerando la glucosa como reactivo limitante, para pastillas esféricas, viene dado por (ecuación 3.21):

$$\frac{r_{ef} R^2}{D_{Aef} C'_{As}} \leq \frac{0.05}{\sigma |a + \Gamma_B b|}$$

Siendo a y b los ordenes de reacción del componente guía (glucosa) y del hidrógeno, respectivamente. El valor de este factor es:

$$|a + \Gamma_B b| = 1.2525$$

y el coeficiente:

$$\sigma = \frac{1}{(n+1)(n+3)} = \frac{1}{15}$$

El valor de la velocidad de reacción efectiva a las condiciones indicadas es:

$$r_{ef} \approx r_s = 1.36 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{s cm}_{cat}^3}$$

De aquí puede obtenerse el tamaño máximo con que debe trabajarse para que los fenómenos de transporte de materia interno no afecten a las determinaciones de la cinética intrínseca de la reacción. Así, el radio máximo de pastilla de catalizador que permitirá obtener resultados experimentales libres de influencia de transporte de materia es:

$$R_{\max}^2 \leq \frac{0.05 D_{Gef} C'_G}{r_{ef} \sigma |a + \Gamma_H b|} = 1.698 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$$

En definitiva un diámetro máximo de:

$$d_{\max} = 0.08 \text{ mm}$$

Este tamaño de partícula de catalizador soportado es 10 mayor que las partículas de catalizador no soportado (Níquel Raney), lo que facilita el filtrado posterior para separar los productos del catalizador.



b) Con el fin de verificar la bondad de los criterios teóricos para las limitaciones de transporte de interfase, estudiaremos el excelente trabajo de Kehoe y Butt (1972), sobre la hidrogenación de benceno en fase gaseosa en un reactor con una única pastilla catalítica, cilíndrica de 1,32 cm de diámetro y 5,75 cm de longitud. La pastilla se preparó a partir de un catalizador comercial de níquel (58%) soportado en Kieselguhr.

Los experimentos se llevaron a cabo a temperaturas relativamente bajas (entre 26°C y 68°C) y con una relación molar de alimentación, de hidrógeno a benceno, entre 10 y 20 (siempre con exceso de hidrógeno). La presión total en las experiencias fue la presión atmosférica normal (760 mmHg), y con presiones parciales de benceno entre 16 y 76 mmHg.

Para una reacción no isotérmica como la indicada (calor de reacción $\Delta H = -52.5$ kcal/mol), la ecuación del criterio para determinar la existencia o no de limitaciones **de energía en interfase**, para geometría cilíndrica $n = 1$, es (ecuación 3.43):

$$\frac{r_{ef} R^2}{D_{Bef} C'_{Bo}} \leq \frac{2 Bi_m 0.05}{|\gamma_o \phi_T|}$$

Para ello, seleccionamos los resultados de pruebas experimentales donde la resistencia externa al transporte de materia es despreciable. Dado que en el trabajo de Kehoe y Butt, se indican todos los datos necesarios, se calcularon las diferencias relativas porcentuales entre las concentraciones de benceno en el seno del fluido y sobre la superficie externa de la pastilla; datos que están volcados en la quinta columna de la Tabla 3.1. En ella se observa que la máxima diferencia porcentual de concentración en la interfase es del 1.2%. En consecuencia, no existiendo control externo al transporte de materia, aplicamos el criterio para controlar las resistencias al transporte de energía en la interfase fluido-catalizador.

Teniendo en cuenta la definición del parámetro ϕ_T (ecuación 3.34), el criterio será:

$$\frac{r_{ef} R^2}{D_{Bef} C'_{Bo}} \leq \frac{0.1 Bi_e}{|\gamma_o \beta_o|}$$

En la Tabla 3.1, se muestran los valores de los distintos parámetros involucrados en la ecuación de aplicación del criterio, para siete pruebas experimentales. Como en el trabajo de Kehoe y Butt, también presentan los valores de las temperaturas en el seno del fluido, sobre la superficie de la pastilla catalítica y en el interior del catalizador; en la misma Tabla 3.1, podemos ver que el criterio se cumple hasta que la diferencia de temperatura entre la correspondiente al seno del fluido y la de la superficie externa de la pastilla es de 2,5°C.

De esta manera se comprueba experimentalmente la efectividad del criterio teórico para limitaciones de transporte de interfase.

Tabla 3.1: Aplicación del Criterio de transporte Interfacial de Energía

Prueba N°	γ_o	β_o	Bi_e	$\Delta C/Co$ %	$r_{ef} \times 10^6$ (mol m ⁻³ s ⁻¹)	$r_{ef} R^2 / D_{Bef} C'_{Bo}$	$0.1 Bi_e / \gamma_o \beta_o$	T'_o	T'_s	ΔT (K)
10	6.77	0.020	29.7	0.2	0.2726	2.52	21.93	299	299	0
8	6.77	0.020	24	0.3	0.2839	2.50	17.7	299	300	1
9	6.77	0.020	17.2	0.4	0.2745	2.54	12.7	299	301	2
25	6.19	0.078	29.7	0.5	2.350	5.54	6.15	327	229.5	2.5
28	6.17	0.110	29.7	0.4	2.957	5.12	4.38	328	332	4
24	6.12	0.078	24	0.7	2.831	6.74	5.03	331	336.5	5.5
23	5.94	0.083	17.2	1.2	5.057	11.69	3.48	341	351	10



Inconvenientes de los criterios Teóricos

Como es fácil observar, para poder aplicar los criterios teóricos es necesario tener conocimiento del comportamiento cinético del sistema; es decir conocer la expresión cinética intrínseca y los valores de sus parámetros. Además, tener idea de las características del catalizador como: porosidad, distribución de tamaño de poros, etc., para poder determinar el tipo y valor del coeficiente de difusión y de la tortuosidad que tenemos en la pastilla, con lo cual calcular la difusividad y la conductividad térmica efectiva. La necesidad de conocer a priori todos estos valores, constituye la desventaja más grande para la aplicación de los criterios teóricos.

3.1.4 Criterios teóricos de limitaciones internas aplicables a Sistemas de Reacciones

Hasta aquí tratamos como detectar limitaciones de transporte cuando se lleva a cabo una única reacción química en el sistema que estamos estudiando. Gonzo (1993), publicó los criterios destinados a estimar los efectos de transporte intraparticular como de interfase para el caso de un sistema complejo de reacciones catalíticas (network of catalytic reactions) con cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood. En este caso, mucho más complejo que el anterior, debemos conocer cual de las reacciones del sistema es la más rápida, a esta se le aplicará el criterio para establecer el grado de perturbación que generan los transportes de materia y energía en el sistema reaccionante.

En dicho artículo se ejemplifican varios casos. Uno de ellos es el estudio del sistema de la hidrogenación en fase líquida de compuestos fenólicos. Este consiste en el sistema en serie de la reacción de hidrogenación de o-cresol a 2-metil-ciclohexanona y a 2-metilciclohexanol (Zwicky y Gut, (1978)). Aquí se determinó si los efectos del transporte intraparticular y el de interfase eran significativos y establecer hasta que tamaño de partícula catalítica es posible utilizar en la experimentación para evitar influencias de los transportes en los datos cinéticos. También se estudió el sistema de producción de butadieno por deshidrogenación de 1-buteno y la reacción simultánea de producción de coque a partir de butano y butadieno (Dumez y Froment, (1976)).

Para definir la ecuación que establece el criterio de limitaciones de transporte intraparticular, se toma como referencia la reacción que posee la mayor velocidad de reacción. Una vez determinada la reacción de referencia redefinimos el parámetro δ_j tal como lo definimos para establecer el método de cálculo de la difusividad de un componente en un sistema de reacciones, es decir:

$$\delta_j = \frac{r_{js}}{r_{1s}} \leq 1 \quad (3.50)$$

De la misma manera definimos:

$$\Gamma_{ij} = -\alpha_{ij} \frac{D_{1ef} C'_{1s}}{D_{ief} C'_{is}} \quad (3.51)$$

y el criterio resulta:

$$\frac{r_{1ef} R^2}{D_{1ef} C'_{1s}} \leq \frac{0,05 (n+1)(n+3)}{|\sigma|} \quad (3.52)$$

Donde σ para un sistema de reacciones con cinética tipo Langmuir-Hinshelwood de la forma:

$$r_1 = \frac{k_1 \prod_i C'_i - k'_1 \prod_i C'_i{}^{qi}}{\left[1 + \sum_i K_i C'_i{}^{mi} \right]^\alpha} \quad (3.53)$$

es:



$$\sigma = Q^{-1} \left[k_1 \prod_i C_i^{p_i} \left(\gamma_1 b + \sum_i p_i a_i \right) - k_1' \prod_i C_i^{q_i} \left(\gamma_1' b + \sum_i q_i a_i \right) \right] - \alpha K^{-1} \left[\sum_i K_i C_i^{m_i} (\gamma_i b + m_i a_i) \right] \quad (3.54)$$

Siendo $Q = k_1 \prod_i C_i^{p_i} - k_1' \prod_i C_i^{q_i}$ $K = 1 + \sum_i K_i C_i^{m_i}$ (3.55)

$$b = - \sum_j \delta_j \beta_j \quad a_i = \sum_j \delta_j \Gamma_{ij} \quad (3.56)$$

$$\gamma_j = \frac{E_j}{R T'} \quad \gamma_i = \frac{\Delta H_i}{R T'} \quad (3.57)$$

El criterio aplicable para determinar las limitaciones de interfase es:

$$1 \leq \frac{0,05}{|\varphi_1|} \quad (3.58)$$

con

$$\varphi_1 = Q_o^{-1} \left[k_{1o} \prod_i C_{io}^{p_i} (\gamma_{1o} \varepsilon_T + p_i \varepsilon_i) - k_{1o}' \prod_i C_{io}^{q_i} (\gamma_{1o}' \varepsilon_T + q_i \varepsilon_i) \right] - \alpha K_o^{-1} \sum_i K_{io} C_{io}^{m_i} (\gamma_{io} \varepsilon_T + m_i \varepsilon_i) \quad (3.59)$$

Donde el subíndice “o” indica parámetros evaluados en condiciones en el seno del fluido, siendo:

$$\varepsilon_T = \frac{R \sum_j (-\Delta H_j) r_{jef}}{(n+1) h_e T_o'} \quad (3.60)$$

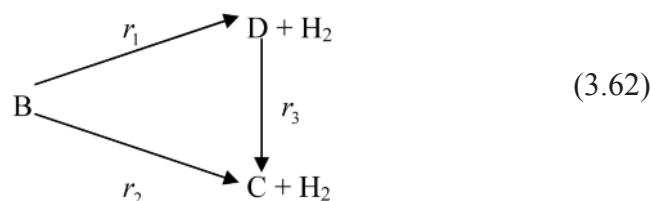
y

$$\varepsilon_i = \frac{R \sum_j \alpha_{ij} r_{jef}}{(n+1) k_{ci} C_{io}'} \quad (3.61)$$

El criterio para determinar la existencia o no de limitaciones en la interfase fluido – sólido catalítico puede plantearse independientemente para establecer que sucede con la limitación de transporte interfacial de materia, por un lado, y de calor, por otro. El criterio en estos casos resulta de considerar $\varepsilon_T=0$ y $\varepsilon_i=0$, respectivamente, en la ecuación del criterio general.

Aplicación de los criterios a datos experimentales de sistemas de reacciones

Un ejemplo interesante de aplicación del criterio para detectar limitaciones de transporte intraparticular en un sistema de reacciones catalíticas es el correspondiente a la deshidrogenación de 1-buteno (B) a butadieno (D) y simultánea formación de coke (C) sobre un catalizador de Cr_2O_3/Al_2O_3 (Dumez y Froment, (1976)). El sistema es representado por el siguiente esquema:





La velocidad de reacción r_1 está dada en unidades de $[\text{mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}]$:

$$r_1 = \frac{3,154 \times 10^7 \exp(-29236 / RT) (P_B - P_H P_D / Ke)}{(1 + 1,727 P_B + 3,593 P_H + 38,028 P_D)^2} \exp(-42,12 C_C) \quad (3.63)$$

Las velocidades de reacción r_2 y r_3 están dadas en $[\text{g}_{\text{coke}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}]$ y son:

$$r_2 = \frac{3,117 \times 10^6 \exp(-32800 / RT) P_B^{0,743}}{(1 + 1,695 \sqrt{P_H})^2} \exp(-45,53 C_C) \quad (3.64)$$

$$r_3 = \frac{1,0216 \times 10^4 \exp(-21042 / RT) P_D^{0,853}}{(1 + 1,695 \sqrt{P_H})^2} \exp(-45,53 C_C) \quad (3.65)$$

P_i son las presiones parciales del componente i en atmósferas, C_C es el contenido de coque del catalizador en $\text{g}_{\text{coke}}/\text{g}_{\text{cat}}$. Las energías de activación están dadas en cal/mol.

El catalizador utilizado es $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ que contiene 20% de Cr_2O_3 , y sus propiedades son: $\rho_p = 1,4 \text{ g/cm}^3$; $S_g = 57 \text{ m}^2/\text{g}$; $\varepsilon = 0,217$; $\tau = 5$; $\kappa_{ef} = 7 \times 10^{-4} \text{ cal}/(\text{s cm K})$; radio medio de poros: 103 nm. Utilizaron partículas catalíticas de 0,4 mm de diámetro. Los parámetros cinéticos son: $\Delta H_1 = 28,2 \text{ kcal/mol}$; $\Delta H_2 = 4,8 \text{ kcal/mol}$; $\Delta H_3 = -23,4 \text{ kcal/mol}$; $K_e = 0,1$. Las difusividades efectivas son: $D_{ef,B} = 0,079 \text{ cm}^2/\text{s}$; $D_{ef,D} = 0,055 \text{ cm}^2/\text{s}$; $D_{ef,H} = 0,346 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Los autores demostraron que las limitaciones de transporte interfaciales son despreciables.

El análisis se lleva a cabo luego de 2 minutos de reacción a 873K cuando las condiciones son:

$$P_B = 0,204 \text{ atm} \quad P_D = 0,022 \text{ atm} \quad P_H = 0,024 \text{ atm} \quad C_C = 0,76 \times 10^{-2} \text{ g}_{\text{coke}}/\text{g}_{\text{cat}}$$

Al aplicar el criterio, el miembro de la izquierda de la ecuación (3.52) resulta:

$$\frac{r_{1ef} R^2}{D_{efB} C'_{Bs}} = 2,91 \times 10^{-2} \quad (3.66)$$

y el miembro de la derecha:

$$\frac{0,75}{9,8754 + 0,1785} = 7,46 \times 10^{-2} \quad (3.67)$$

donde el valor 9,8754 proviene de la contribución por el transporte de materia y 0,1785 por el transporte de energía. Como puede observarse el criterio se satisface, por lo que se puede concluir que el sistema reaccionante está libre de influencias por efecto del transporte. Más aún, puede determinarse cual sería el diámetro máximo del catalizador que podría utilizarse y evitar tener influencias de las resistencias al transporte de materia y energía, que bajo las condiciones antes establecidas, sería:

$$\frac{r_{1ef} R^2}{D_{1ef} C'_{1s}} = 7,46 \times 10^{-2} \quad (3.68)$$

Por lo que:

$$2R_{\text{max}} = d_{\text{max}} = 0,64 \text{ mm.} \quad (3.69)$$



3.2. Criterios Experimentales

Además de los criterios teóricos que hemos indicado con sus ventajas y desventajas existen algunas pruebas experimentales que se pueden utilizar para comprobar si existen o no limitaciones de transporte.

3.2.1. Efecto del transporte interfacial

En sistemas de flujo, para detectar si existe o no efecto del transporte interfacial de materia y energía se modifica la velocidad de flujo manteniendo la velocidad espacial (relación entre flujo molar y masa de catalizador) constante; si la conversión no se modifica se considera que el efecto de los transportes interfaciales son despreciables (Madon y Boudart, 1982). Algo similar se utiliza en reactores tanques agitados discontinuos o semicontínuos, con catalizadores en suspensión (slurry) donde se prueba la constancia de la velocidad de reacción o la conversión a un dado tiempo, a medida que se incrementa la velocidad de agitación.

Estas pruebas pueden fallar dada la falta de sensibilidad bajo las condiciones comúnmente utilizadas en reactores de laboratorio. En estos reactores se utilizan partículas catalíticas de tamaño muy pequeño, para evitar gradientes internos de temperatura y concentración, y además el flujo se mantiene generalmente bajo, dada la pequeña cantidad de catalizador que se usa, para obtener tiempos de contactos razonables. Esto hace que tanto la velocidad como la longitud característica (diámetro de la pastilla) que figuran en el cálculo del número de Reynolds (Re) sean pequeños y por lo tanto su valor (Re) bajo. Debido a esto es que puede ser seria la influencia del transporte interfacial y no ser detectada con las experiencias indicadas, dado que la dependencia de los coeficientes de transferencia de materia y energía con la velocidad o el Re , para bajos valores de estos, es muy débil. Al depender muy suavemente los coeficientes con la velocidad o el Re , hace a la prueba poco sensible. Para bajos valores del Re la dependencia de los coeficientes de transferencia son aproximadamente de las siguientes formas (Satterfield y Sherwood, 1963; Aris, 1969):

$$\begin{aligned} h_e &\approx v^{0.55} & Re &\approx 1000 \\ h_e &\approx v^{0.19} & Re &\approx 15 \end{aligned} \quad (3.70)$$

Siendo v la velocidad del fluido (lecho fijo) o la diferencia de velocidad entre el fluido y las partículas para lechos agitados (slurry).

En reactores de laboratorio los valores del número de Reynolds son del orden de 10 a 20 por lo tanto h_e o k_c son prácticamente insensibles con los cambios en el número de Re .

3.2.2. Efecto del transporte intraparticular

Uno de los métodos más comunes para detectar limitaciones difusionales en los poros del catalizador es estudiar como afecta a la velocidad de reacción o a la conversión, el cambio de tamaño de pastilla catalítica. Las experiencias deben realizarse utilizando pastillas de la misma forma pero de diferentes tamaños. Si no hay cambios en la velocidad de reacción por unidad de volumen de catalizador al reducir su tamaño se considera que las limitaciones de transporte intraparticulares están ausente (no hay control difusivo interno). En consecuencia los datos experimentales son representativos de la velocidad intrínseca de la reacción química.

Claro que para estudiar la resistencia por difusión en los poros debemos realizar las experiencias en condiciones tales que no exista resistencia en la película que rodea a la pastilla, es decir cuando la concentración y la temperatura sobre la superficie externa de la pastilla sean prácticamente iguales a las existentes en el seno



del fluido.

Bajo estas condiciones el factor de efectividad será, aproximadamente, igual a uno:

$$\eta = \frac{r_{ef}}{r_s} \approx 1.$$

Tal como vimos en el punto 2.5.1 de la Segunda Parte del libro, esta situación se alcanza para bajos valores del módulo de Thiele: Para $h \rightarrow 0$ $\eta \rightarrow 1$.

Siendo:

$$h = R \left(\frac{r_s}{D_{Aef} C_{As}} \right)^{1/2}$$

Al valor del módulo de Thiele puede reducirse, modificando el valor del tamaño de la pastilla (R), manteniendo todas las otras variables constantes (T , C_{As} , etc.). Así es posible reducir suficientemente el valor de h (y el camino de difusión en los poros) como para que $\eta \approx 1$, y nos encontremos en condiciones donde las limitaciones de transporte no afecten los datos experimentales.

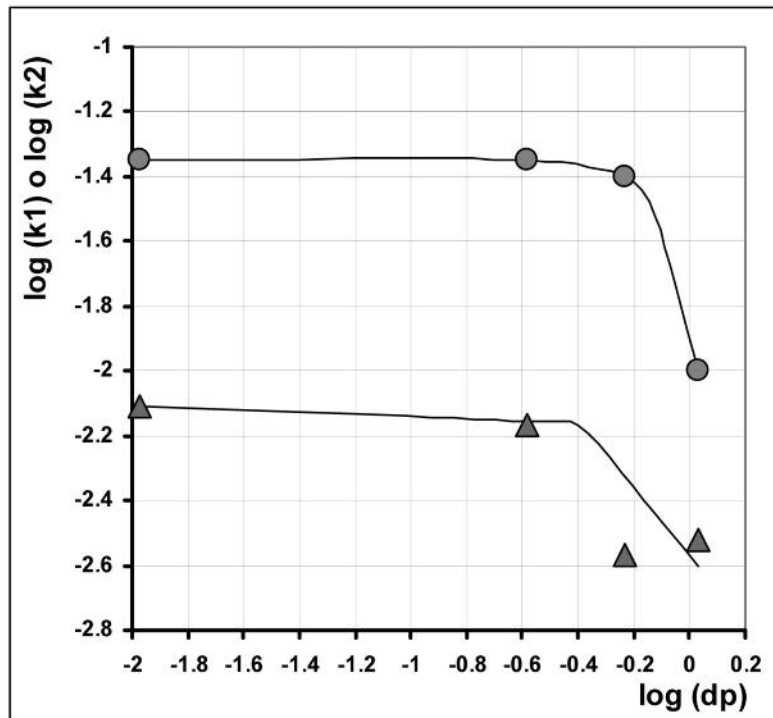


Figura 3.2: Dependencia de las constantes cinéticas con el tamaño de las partículas catalíticas. Círculos: $\log_{10}(k_{1exp})$; Triángulos: $\log(k_{2exp})$.

Un ejemplo claro de este procedimiento experimental lo podemos apreciar en el trabajo de Allan y Voorhies (1972). Estos autores determinaron la influencia del tamaño de las partículas de catalizador sobre los valores de las constantes cinéticas para la reacción de isomerización y deshidrogenación de ciclohexano utilizando catalizadores de Platino soportado sobre alúmina (mordenita). La experimentación fue realizada a 686K y a una presión absoluta de 6.5 atmósferas. En la figura 3.2, la constante cinética k_1 corresponde a la reacción de deshidrogenación de ciclohexano a benceno, mientras k_2 se refiere a la reacción de isomerización de ciclohexano a metil-ciclopentano; ambas constantes en unidades de $(\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}} \text{ atm minuto})$. El diámetro de las partículas está expresado en milímetros. Tal como puede concluirse, observando los datos de la figura 3.2, para partículas con diámetro menor de 0.3 mm [$\log(dp) = -0.52$], las limitaciones difusionales internas son despreciables.

La aplicación de este criterio experimental puede llevarnos a interpretaciones erróneas cuando en las



pastillas catalíticas el material activo no está distribuido uniformemente. Muchos catalizadores comerciales a base de metales del denominado “Grupo del Platino”, tienen en general una capa externa con alto contenido del metal y una zona central prácticamente inerte. En este caso, si reducimos el tamaño de las partículas estamos reduciendo notablemente la capa activa e incrementando la proporción de la zona inactiva.

Por otro lado, si la pastilla tiene una distribución bimodal de poros, la prueba puede sugerir que no hay control difusivo y sin embargo existir el mismo.

En estos casos debemos ser muy cautelosos en la aplicación de este criterio.

Criterio de Koros y Nowak

Una serie de criterios experimentales fueron desarrollados basándose en la idea original de Koros y Nowak (1967), y que se fundamentan en hacer determinaciones de la velocidad de reacción sobre muestras de catalizador en las cuales se modificó la cantidad de material catalíticamente activo (MCA) en el mismo soporte. La velocidad de reacción, cuando se encuentra en régimen de control cinético, es directamente proporcional a la concentración de material activo.

La concentración de MCA puede expresarse como:

- a) La fracción en peso del MCA en el catalizador (f_p).
- b) La superficie de MCA por unidad de peso de catalizador (f_s).
- c) El número de moles o átomos superficiales (sitios activos accesibles) de MCA por unidad de peso de catalizador (f_m).

El criterio de Koros y Nowak establece que en régimen cinético:

Utilizando la definición (a): La relación entre las velocidades de reacción medidas debe ser igual a la relación de las fracciones en peso de MCA en las diferentes muestras utilizadas, siempre y cuando la dispersión no cambie.

Utilizando las definiciones (b) y (c): La velocidad de reacción por unidad de superficie de MCA expuesto o el número de recambio o frecuencia de recambio (turnover number o turnover frequency); esto último definido como moles de reactivo que reaccionaron por segundo y por átomo o mol superficial de MCA (Boudart, 1972); deben ser constantes a medida que se cambia la concentración de MCA.

En síntesis:

Velocidad de reacción ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)/Fracción en peso de MA ($\text{g}_{\text{MCA}}/\text{g}_{\text{cat}}$)

$$\frac{r_{ef}}{f_p} (\text{mol s}^{-1} \text{g}_{\text{MCA}}^{-1}) = \text{const.} \quad (3.71)$$

Velocidad de reacción ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)/superficie expuesta de MCA por gramo de Catalizador ($\text{cm}_{\text{MCA}}/\text{g}_{\text{cat}}$)

$$\frac{r_{ef}}{f_s} (\text{mol s}^{-1} \text{cm}_{\text{MCA}}^{-2}) = \text{const.} \quad (3.72)$$

Velocidad de reacción ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)/mol o átomo de MCA superficial ($\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$)



$$\text{Frecuencia de recambio (s}^{-1}\text{)} = \frac{r_{ef}}{f_m} = \text{const.} \quad (3.73)$$

Otra forma de aplicar el criterio es construyendo el gráfico del logaritmo de la velocidad de reacción en ($\text{moles}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) versus el logaritmo de la concentración superficial de MCA. Si la pendiente es unitaria significa que no hay influencia de las etapas de transporte en la determinación experimental de la velocidad de reacción.

Para poder modificar la concentración de MCA sin cambiar las dimensiones de los poros ni las propiedades difusionales, se mezclan partículas de catalizador con partículas de material inerte (soporte) y se hacen las pastillas con estas mezclas.

Si se diluyó el catalizador en un factor α la velocidad de reacción debe variar en el mismo factor α . En este caso no es necesario determinar los sitios activos del catalizador.

En caso de catalizadores de metales soportados puede cambiarse la concentración de MCA cambiando el porcentaje de metal en el catalizador pero utilizando preparación y pretratamientos idénticos y además tratando que las dispersiones sean próximas entre sí (o iguales); para evitar los efectos relacionados con las reacciones estructuralmente sensibles (Boudart, 1972). Las reacciones estructuralmente sensibles dependen del tamaño de las partículas de MCA soportadas, tamaño que depende fuertemente de la dispersión que tenga el catalizador.

Aplicación del criterio experimental de Koros y Nowak

Un ejemplo interesante de aplicación del criterio de Koros y Nowak podemos observarlo en el trabajo de Gonzo y Boudart, (1978), sobre la hidrogenación catalítica de ciclohexeno, en fase líquida y gaseosa, sobre catalizadores de paladio soportado en carbón y silica-gel. En este caso, se obtuvieron datos experimentales de la frecuencia de recambio sobre dos catalizadores con carga de MCA prácticamente un orden de magnitud diferentes, de aproximadamente igual dispersión y a dos temperaturas diferentes. Como puede observarse en las Tablas 3.2 y 3.3, tanto para la reacción llevada a cabo en fase gaseosa como líquida; las frecuencias de recambio (número de moléculas de ciclohexano producidas o ciclohexeno consumidos por átomo superficial de paladio) son prácticamente iguales, a las dos temperaturas estudiadas.

Tabla 3.2
Reacción de hidrogenación de ciclohexeno en fase gaseosa

Catalizador	Dispersión (%)	Frecuencia de recambio (s^{-1})	
		a 273 K	a 283 K
3.75% Pd/SiO ₂	55	0.72	1.36
0.57% Pd/SiO ₂	60	0.76	1.42

Condiciones: Presión de hidrógeno: 10.64 kPa; presión de ciclohexeno: 1.0 kPa.

De acuerdo al criterio de Koros y Nowak no existe limitación alguna por transporte de materia y energía en los experimentos realizados y por lo tanto los datos experimentales están libres de influencias de transporte (datos cinéticos puros).

Además, en fase líquida, se determinó experimentalmente la velocidad de consumo de hidrógeno en función de la masa de catalizador utilizada. En este caso se utilizó un catalizador de 4.88% de Pd/C, dispersión del 21%, a 308 K y una presión de hidrógeno de 101.1 kPa.



Tabla 3.3

Reacción de hidrogenación de ciclohexeno en fase líquida

Catalizador	Dispersión (%)	Frecuencia de recambio (s^{-1})	
		a 288 K	a 308 K
3.75% Pd/SiO ₂	55	2.70	6.47
0.57% Pd/SiO ₂	60	2.79	6.54

Condiciones: Presión de hidrógeno: 10.64 kPa; presión de ciclohexeno: 1.0 kPa.

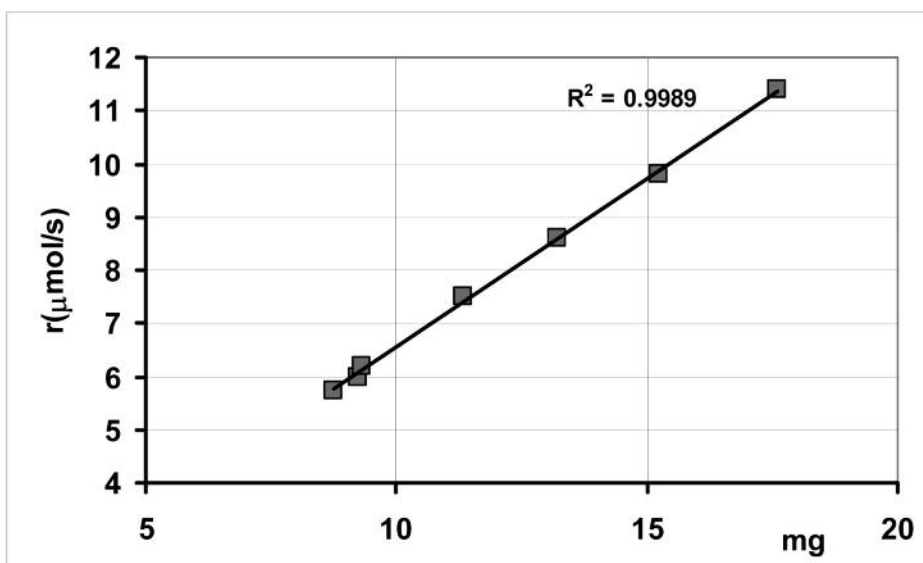


Figura 3.3: Velocidad de consumo de hidrógeno en función de la masa de catalizador utilizada. Presión de hidrógeno 101.1 kPa, temperatura 308 K.

Los datos experimentales están reflejados en la figura 3.3, donde puede observarse que la velocidad de consumo depende linealmente de la cantidad de masa de catalizador y con pendiente unitaria lo que indica que no existe control externo de materia y que las partículas de catalizador están perfectamente suspendidas en la fase líquida. En el siguiente tema se realiza un análisis más exhaustivo del caso donde intervienen más de dos fases.

3.3. Análisis de las influencias de transporte en Sistema Multifases (más de dos fases)

En los puntos anteriores analizamos los efectos de la transferencia externa de materia y energía sobre procesos de difusión y reacción en un catalizador sólido poroso sumergido en un fluido (líquido o gaseoso). En un sistema reaccionante donde intervienen tres fases como el que se presenta cuando se lleva a cabo una reacción catalítica donde las partículas de catalizador se encuentran en suspensión en una fase líquida y uno de los reactivos es gaseoso (Figura 3.4); nos permitirá interpretar como afectan al proceso global cada una de las etapas de transporte.

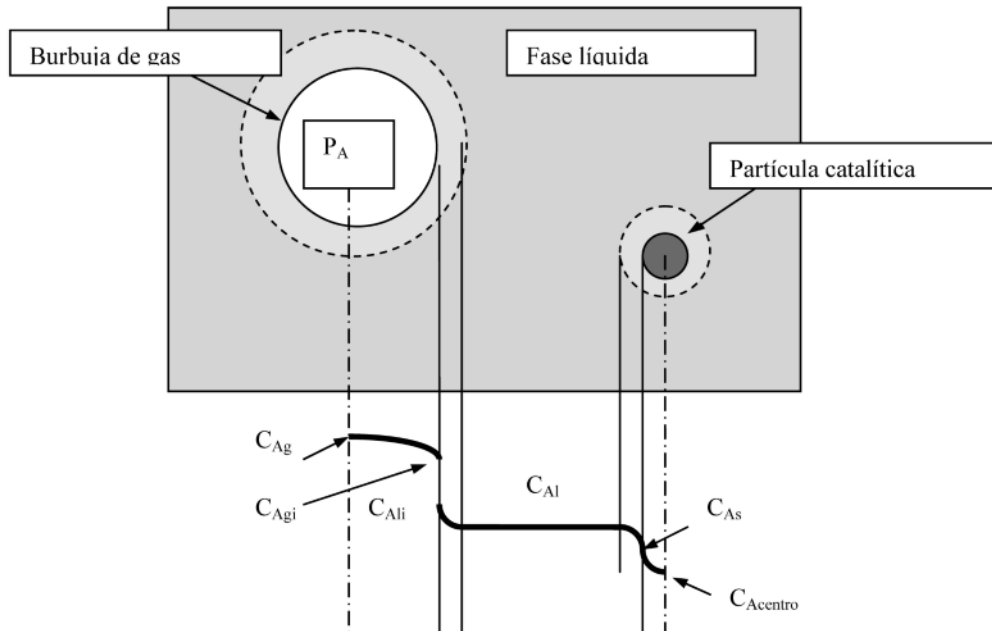


Figura 3.4: Perfil de concentración del reactivo en el sistema gas – líquido – sólido catalítico.

Dado que el análisis se lleva a cabo considerando estado estacionario en el sistema, la velocidad de transporte del reactivo desde la fase gaseosa (burbuja) a la fase líquida (disolución) es igual a la velocidad de transporte en la fase líquida desde el seno de la misma a la superficie externa de la pastilla catalítica, la cual a su vez es igual a la velocidad de consumo en la pastilla catalítica (difusión interna y reacción química).

Tal como observamos en la Figura 3.4, la concentración del reactivo en la fase líquida sobre la interfase gas-líquido C_{Ali} se determina mediante la Ley de Henry:

$$C_{Ali} = H_H P_A \quad (3.74)$$

Siendo H_H la constante de Henry [mol/L atm] y P_A la presión parcial del reactivo A en la burbuja gaseosa.

Por lo tanto el flujo del reactivo A en el proceso de disolución y por unidad de volumen de fase líquida es:

$$\varphi_A = k_{cg} a_{gV} (C_{Ali} - C_{AI}) \quad (3.75)$$

Donde C_{AI} es la concentración de reactivo A en el seno de la fase líquida [mol/Litro], a_{gV} [m²/Litro] es el área de interfase burbuja-líquido, por unidad de volumen de fase líquida y k_{cg} [m/s] el coeficiente de transferencia en la misma interfase.

La velocidad de transferencia hacia la pastilla catalítica dependerá, entre otras cosas, de la dosificación (D) [g_{cat}/Litro] (masa de catalizador por unidad de volumen de fase líquida). Por consiguiente la velocidad de transferencia hacia la pastilla catalítica por unidad de volumen de fase líquida vendrá dada por:

$$\varphi_A = k_{cl} a_p D (C_{AI} - C_{As}) \quad (3.76)$$

Siendo k_{cl} [m/s] el coeficiente de transferencia externo de la pastilla catalítica, a_p [m²/g_{cat}] (superficie externa de las pastillas catalíticas por gramo de catalizador) y C_{As} la concentración del reactivo sobre la



superficie externa del catalizador.

La velocidad de consumo efectivo del reactivo A dentro de la pastilla catalítica por unidad de masa de catalizador (ver ecuación 2.82) viene dado por el producto de la velocidad intrínseca de consumo de A calculada en función de las condiciones existente sobre la superficie externa del catalizador (R_A) y el factor de efectividad η . En este caso debemos tener en cuenta la dosificación D , para expresar el flujo por unidad de volumen de fase líquida:

$$\varphi_A = D \eta R_A = R_{AV} \quad (3.77)$$

Donde R_{AV} [molde A/Litro s] es la velocidad de consumo de A por unidad de volumen de fase líquida.

Teniendo en cuenta las ecuaciones (3.75 – 3.77), y considerando el estado estacionario del sistema, obtenemos:

$$R_{AV} = k_{cg} a_{gV} (C_{Ali} - C_{Al}) = k_{cl} a_p D (C_{Al} - C_{As}) = D \eta R_A \quad (3.78)$$

A partir de la ecuación (3.78) podemos despejar:

$$\frac{R_{AV}}{k_{cg} a_{gV}} = C_{Ali} - C_{Al} \quad (3.79)$$

$$\frac{R_{AV}}{k_{cl} a_p D} = C_{Al} - C_{As} \quad (3.80)$$

$$\frac{R_{AV}}{\eta D} = R_A \quad (3.81)$$

La ecuación (3.81) puede escribirse como:

$$\frac{R_{AV} C_{As}}{D \eta R_A} = C_{As} \quad (3.82)$$

Esta última ecuación, para una reacción de primer orden e irreversible se transforma en:

$$\frac{R_{AV}}{\eta D k} = C_{As} \quad (3.83)$$

Siendo k la constante cinética de la reacción intrínseca.

Sumando las ecuaciones (3.79, 3.80 y 3.83), encontramos:

$$C_{Ali} = R_{AV} \left[\frac{1}{k_{cg} a_{gV}} + \frac{1}{k_{cl} a_p D} + \frac{1}{k \eta D} \right] \quad (3.84)$$

Ecuación que podemos reordenarla como:

$$\frac{C_{Ali}}{R_{AV}} = \frac{1}{k_{cg} a_{gV}} + \frac{1}{D} \left(\frac{1}{k_{cl} a_p} + \frac{1}{k \eta} \right) \quad (3.85)$$

Donde quedan explícitas las resistencias a la absorción del gas, a la transferencia en la fase líquida y a la difusión y reacción química dentro de la pastilla catalítica, respectivamente.

Para reacciones de orden distinto de uno, el término de la resistencia a la difusión – reacción, de acuerdo



a lo indicado por la ecuación (3.82), será:

$$\left(\frac{C_{As}}{\eta R_A} \right) \quad (3.86)$$

Analizando la ecuación (3.85), observamos que el primer miembro es conocido pues es lo que determinamos experimentalmente (R_{AV}) y calculamos con la Ley de Henry (solubilidad del gas). Por lo tanto, si realizamos una serie de experiencias modificando la dosificación D de catalizador, manteniendo las restantes condiciones invariantes, podemos construir un gráfico de (C_{Al}/R_{AV}) versus la inversa de la dosificación ($1/D$). Obtendríamos una línea recta cuya ordenada al origen nos dará la resistencia a la disolución del gas, y la pendiente, en cada punto, la suma de las resistencias a la transferencia en la fase líquida hacia la pastilla catalítica más la resistencia a la difusión y reacción en el interior de ella (Figura 3.5).

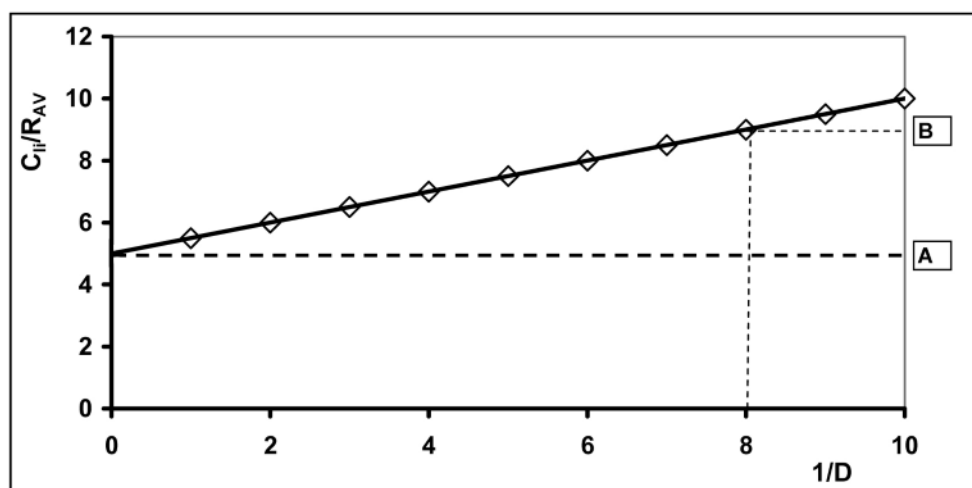


Figura 3.5: Influencia de las distintas resistencias en el proceso de absorción, transporte y difusión reacción. Punto “A”, resistencia en el proceso de absorción –disolución del gas. Segmento “A-B” aporte de las resistencias en la transferencia desde el seno del líquido a la superficie externa de la partícula y la correspondiente a la difusión-reacción en el interior del catalizador para ($1/D$) igual a 8.

Si modificamos el tamaño de las pastillas catalíticas traería una modificación de la pendiente de la línea debido a que modificaría el parámetro a_p y fundamentalmente la resistencia en el proceso interno de difusión – reacción en la pastilla. Pendiente que disminuiría a medida que utilizaríamos pastillas de menor diámetro y aumentando si el diámetro de las pastillas es mayor.

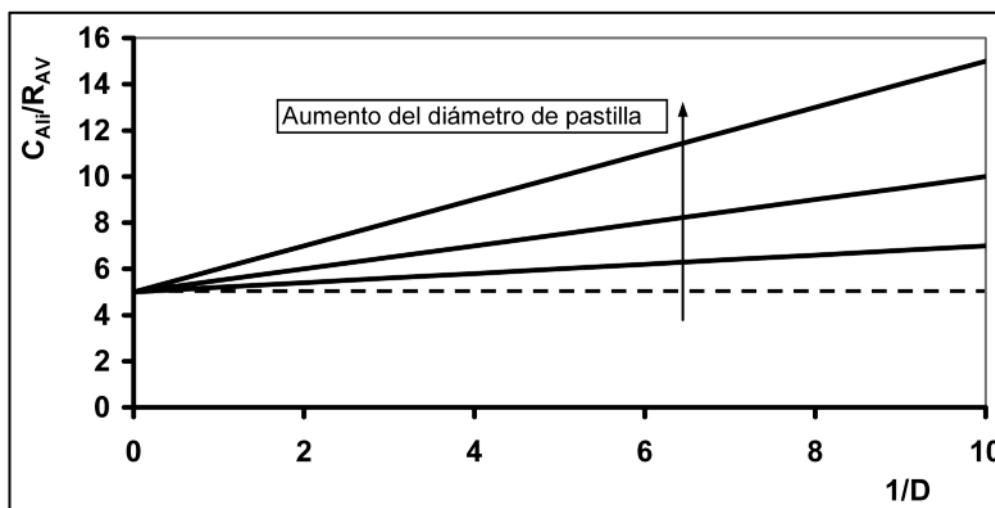


Figura 3.6: Influencia del tamaño de las pastillas de catalizador en las resistencias al transporte de materia en sistemas trifásicos.



Por el contrario, si mantenemos el tamaño de las partículas de catalizador pero modificamos el tamaño de las burbujas de gas (variando el tamaño de los orificios del distribuidor del gas y/o el tipo de paletas del agitador, cambiará el tamaño y cantidad de burbujas), se actuará sobre el valor del parámetro a_{gV} lo que generará una variación de la resistencia al proceso de absorción-disolución del gas. Resistencia que aumentará si se aumenta el tamaño de las burbujas (disminuyendo el número de ellas).

Ambos casos que acabamos de discutir están representados en las Figuras 3.6 y 3.7.

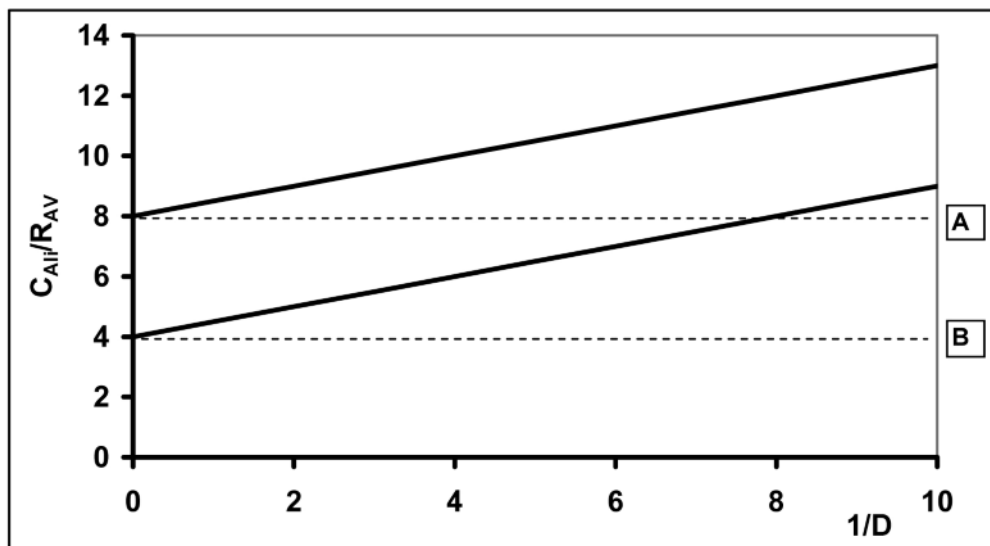


Figura 3.7: Influencia en la resistencia del proceso de absorción – disolución por modificación del tamaño y número de las burbujas de gas. Punto “A” y “B” variación de la resistencia al disminuir el tamaño de las burbujas de gas, respectivamente.

En caso que la resistencia a la transferencia externa (absorción – disolución) del gas sea despreciable, las figuras 3.5, 3.6 y 3.7 mostrarán líneas cuyas ordenadas al origen serán prácticamente nulas.

Finalmente, si analizamos la ecuación (3.85), para el caso de pastillas catalíticas en un único medio fluido, nos encontraremos en las situaciones que planteamos al comienzo de esta parte del libro.

3.4. Discusión sobre la Aplicación de los Criterios Teóricos y Experimentales

3.4.1. Transporte dentro del catalizador (intraparticular)

Supongamos que la expresión intrínseca de la velocidad de reacción es la siguiente:

$$r_s = k F(C'_s) \quad (3.87)$$

con

$$r_s \text{ (mol s}^{-1} \text{ g}_{cat}^{-1}\text{)}$$

Por supuesto que k será proporcional a la cantidad de sitios activos del catalizador o sea:

$$k \approx f_m \quad (3.88)$$

La velocidad de reacción efectiva será:



$$r_{ef} = r_s \eta = k \eta F(C'_s) \quad (3.89)$$

siendo η el factor de efectividad, que a su vez es función del módulo de Thiele (h):

$$h = R \sqrt{\frac{k F(C'_s)}{D_{ef} C'_s}} \quad (3.90)$$

La velocidad de reacción en ($\text{moles} \cdot \text{s}^{-1}$) es directamente proporcional a la cantidad de sitios activos presentes y accesibles, esto es generalmente utilizado como prueba para detectar limitaciones de transporte. Por ejemplo, en un reactor de lecho suspendido (slurry), si duplicamos la cantidad de catalizador la velocidad de reacción debería duplicarse, si no hay problemas de transporte. Pero esta prueba es distinta a la del criterio de Koros y Nowak pues en la aplicación de este criterio lo que se varía es el número de sitios activos por gramo de catalizador (concentración de MCA) en la pastilla catalítica.

Analicemos las curvas características de dependencia del factor de efectividad con el módulo de Thiele para distintos casos, figura 3.8.

Si las curvas de $(\ln \eta)$ versus $(\ln h)$ pueden tener o no un máximo, podemos analizarlas para el caso de una reacción cuya cinética sea:

$$r = k C_A'^a C_B'^b \quad (3.91)$$

Que se lleva a cabo en una pastilla cilíndrica, no isotérmica con $f(x) = 1$.

Según la ecuación (3.16), para $h \rightarrow 0$

$$\eta = 1 - h^2 r^*(1) \alpha \quad (3.92)$$

siendo $r^*(1)$ en este caso igual a:

$$r^*(1) = a + \Gamma_B b - \gamma \beta \quad (3.94)$$

y

$$\alpha = \frac{1}{8} \quad (\text{geometría cilíndrica}) \quad (3.95)$$

Entonces

$$\eta = 1 - \frac{(a + \Gamma_B b - \gamma \beta) h^2}{8} \quad (3.96)$$

Para el caso isotérmico $\beta = 0$; por lo tanto

$$\eta = 1 - \frac{(a + \Gamma_B b) h^2}{8} \quad (3.97)$$

Por lo que η será menor que uno y disminuirá siempre a medida que h crezca (*curva A*).

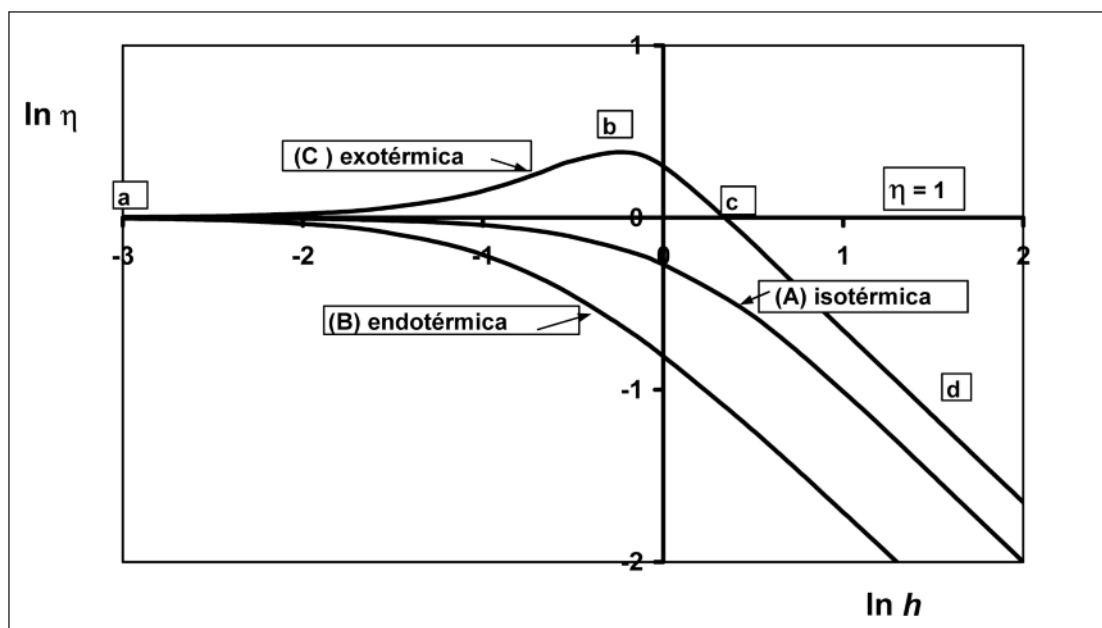


Figura 3.8: Diagrama Factor de Efectividad versus modulo de Thiele para distintos casos de reacciones. A (isotérmica), B (endotérmica), C (isotérmica)

Para el caso endotérmico, β es negativo y:

$$\eta = 1 - \frac{(a + \Gamma_B b + \gamma \beta) h^2}{8} \quad (3.98)$$

Por lo que η disminuirá más rápidamente con h que en el caso isotérmico (*curva B*).

Para las reacciones exotérmicas, β es positivo y:

$$\eta = 1 - \frac{(a + \Gamma_B b - \lambda \beta) h^2}{8} \quad (3.99)$$

Por lo tanto η disminuirá menos rápidamente a medida que h crece, que en los dos casos anteriores. Pero la condición para que η tome valores mayores que 1 (uno) será, además de ser reacción exotérmica ($\beta > 0$), que:

$$|a + \Gamma_B b| \leq |\gamma \beta| \quad (3.100)$$

De esta manera, el término:

$$\frac{(a + \Gamma_B b - \gamma \beta)}{8} \quad (3.101)$$

será negativo y η crecerá a medida que h aumente hasta alcanzar un máximo y luego disminuirá (*curva C*).

Por lo tanto, la condición necesaria y suficiente para que η tenga un máximo (Gonzo y Gottifredi, 1982); o sea que el factor de efectividad tenga la posibilidad de alcanzar valores mayores que uno; será, de acuerdo a la ecuación (3.92), la siguiente:

$$\alpha r^*(1) \leq 0 \quad \bullet \quad r^*(1) \leq 0 \quad (3.102)$$

ya que α y h son siempre positivos.



Analicemos las curvas A , B y C suponiendo que η depende de h de la siguiente forma:

$$\eta = h^p \quad (3.103)$$

Claro que “ p ” variará punto a punto.

$$p = \frac{d \ln \eta}{d \ln h} = \frac{d \ln h^p}{d \ln h} \quad (3.104)$$

con

$$-1 \leq p \leq \varepsilon_p \quad (3.105)$$

El límite (- 1) para p es debido a que para $h \rightarrow \infty$; en todos los casos:

$$\eta = \frac{G}{h} \quad (3.106)$$

Siendo G una constante que depende de la cinética, de la geometría de la pastilla y de la distribución de material activo dentro de la pastilla. Por lo tanto en este límite:

$$\ln \eta = \ln G - \ln h \quad (3.107)$$

o sea $p = - 1$.

Si $h \rightarrow 0$: para los casos isotérmico y endotérmico $\varepsilon_p \leq 0$; pero para los exotérmicos $\varepsilon_p > 0$ o sea:

$$\varepsilon_p \leq 0 \quad \text{para casos } A \text{ y } B$$

$$\varepsilon_p > 0 \quad \text{para el caso } C, \text{ siempre que cumpla ecuación (3.100).}$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (3.88), (3.89), (3.90) y (3.103) obtenemos:

$$r_{ef} = k \eta F(C'_s) = k h^p F(C'_s) \quad (3.108)$$

$$r_{ef} = k^{1+(p/2)} R^p \left[\frac{1}{D_{Aef} C'_s} \right]^{p/2} F(C'_s)^{1+(p/2)} \quad (3.109)$$

en definitiva, teniendo en cuenta la ecuación 3.88:

$$r_{ef} \approx k^{1+(p/2)} \approx f_m^s \quad (3.110)$$

con

$$s = 1 + (p/2) \quad (3.111)$$

siendo s la pendiente que se obtiene al construir el gráfico de $(\ln r_{ef})$, o $(\ln \eta)$, versus $(\ln f_m)$.

$$\text{Cuando } p \rightarrow 0 \quad s \rightarrow 1$$

y corresponde a $h \rightarrow 1$; es decir a condiciones en el que el transporte intraparticular es despreciable.

$$\text{Cuando } p \rightarrow - 1 \quad s \rightarrow 1/2$$

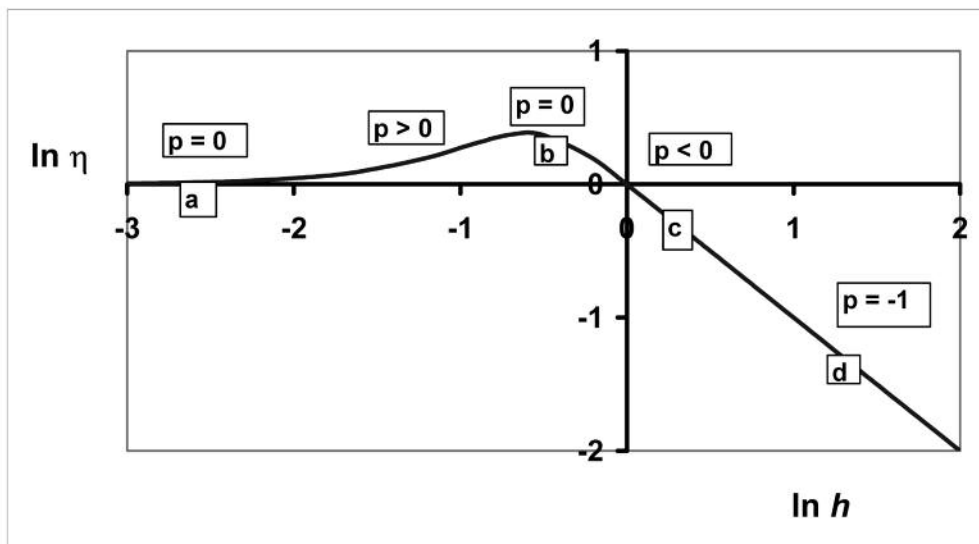


Figura 3.9: Variación de la relación “p” a lo largo de la curva que relaciona el Factor de Efectividad con el módulo de Thiele. Reacción exotérmica.

Indicativo de severas limitaciones de transporte.

Claro que si las limitaciones no son muy severas, en los casos de las curvas A y B (Figura 3.8):

$$-1 \leq p \leq 0 \quad \text{y} \quad \frac{1}{2} \leq s \leq 1$$

En el caso exotérmico, p puede ser mayor que cero.

En la curva C, (figura 3.9) en el punto "a" $p = 0$; entre "a y b" $p > 0$, en "b" $p = 0$, entre "b y c" $p < 0$ y entre "c y d" $p = -1$.

En el punto "b", $p = 0$ y cumpliría con el criterio de Koros y Nowak, por este motivo es que se recomienda realizar las experiencias a por lo menos dos temperaturas distintas, ya que en ese punto $\eta > 1$ y $r_{ef} \neq r_s$ y estamos en régimen de control de los fenómenos de transporte interno. Pero en el punto "c", $\eta = 1$ el criterio de Koros y Nowak indicará $s < 1$ y que existe control, como efectivamente lo es, pero debido a la compensación entre los fenómenos de transporte de materia y energía $\eta = 1$.

Por el contrario los criterios teóricos no se cumplirán en el punto "b" porque hay control difusional y $r_{ef} \neq r_s$ pero si en el punto "c" de compensación donde $r_{ef} = r_s$. Pero esto no genera problema pues lo que determinamos es representativo del fenómeno cinético.

3.4.2. Transporte de interfase

Con respecto a la transferencia de interfase, si la velocidad de reacción observable depende **fuertemente** del transporte externo de los reactivos hacia la superficie externa de la partícula catalítica, el flujo total del reactivo por unidad de volumen de catalizador será:

$$\Phi_m = k_c a_V (C'_0 - C'_s)$$



donde a_v es el área externa de la pastilla catalítica por unidad de volumen de catalizador y k_c el coeficiente de transferencia de materia.

Como k_c es independiente de la cantidad de material activo en el catalizador la velocidad de reacción medida por sitio activo (número o frecuencia de recambio, N) no se modificará al cambiar la concentración de material catalíticamente activo MCA (porque está controlado por la transferencia externa) y por lo tanto la pendiente s será nula.

Para un sistema catalítico con gran influencia de los fenómenos de transporte de interfase, η será pequeño y solo los sitios activos en las bocas de los poros o sobre la superficie externa participarán de la reacción. La velocidad de reacción efectiva en ese caso será:

$$r_{ef} = \eta k F(C'_s) = k_c a_v (C'_0 - C'_s) \quad (3.112)$$

Si la reacción es de primer orden: $F(C'_s) = C'_s$ y de acuerdo a la ecuación anterior:

$$r_{ef} = k' C'_0 \quad (3.113)$$

donde es fácil deducir que:

$$C'_s = \frac{k_c a_v C'_0}{\eta k + k_c a_v} \quad (3.114)$$

y

$$k' = \frac{a_v k_c \eta k}{a_v k_c + k} \quad (3.115)$$

Por lo tanto:

$$r_{ef} = \frac{a_v k_c \eta k C'_0}{a_v k_c + \eta k} \quad (3.116)$$

A)

Si $a_v k_c \ll \eta k$ (control externo de transporte de materia)

$$C'_s \approx 0 \quad (3.117)$$

$$r_{ef} = a_v k_c C'_0$$

y r_{ef} no variará con $m f_m$, resultando $s = 0$

B)

Si $a_v k_c \gg \eta k$ (sin limitación de transporte externo de materia)

$$C'_s \approx C'_0$$

y

$$r_{ef} = \eta k \quad (3.119)$$

y será, como vimos anteriormente, proporcional a $f_m^{1/2}$ o sea $s = 1/2$

Como puede observarse, cuando s varía entre cero y $(1/2)$ es indicativo de influencias acopladas de fenómenos intraparticulares y de interfase. Con $s = 0$ control exclusivo del transporte externo; $s = 1/2$ no existe control externo sino solo interno.



Si s varía entre $(1/2)$ y 1 la limitación es solo intraparticular y de efecto decreciente al pasar de $(1/2)$ a 1 , donde no existe más control de los fenómenos de transporte sobre la reacción química.

En la figura 3.10 se esquematiza los diferentes casos que pueden plantearse y como variará la velocidad de reacción efectiva (velocidad de reacción determinada experimentalmente) en función de la cantidad de sitios activo presentes en el catalizador por unidad de peso del mismo f_m . Así es fácil observar las distintas combinaciones de efectos que pueden presentarse.

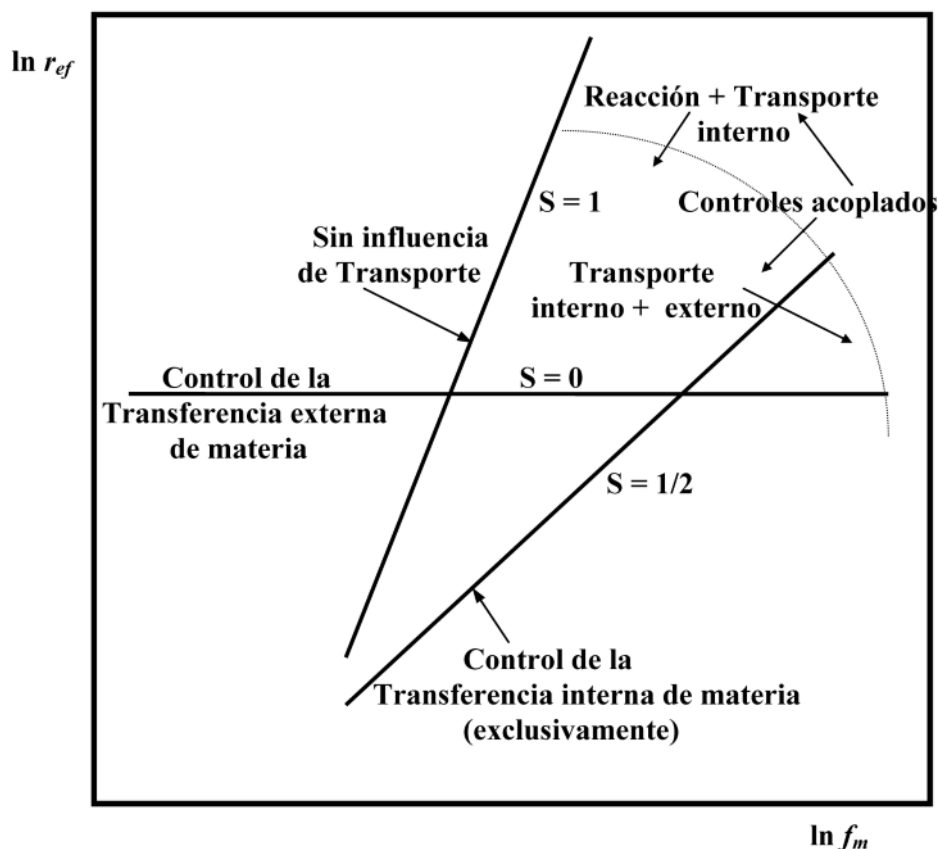


Figura 3.10: Influencia de las distintas etapas de transporte y transformación sobre el sistema reaccionante.

Es importante enfatizar que nunca puede ser la resistencia interna al fenómeno de transporte menor que la externa, dado que en el transporte interno la D_{ef} siempre será menor que la difusividad externa (molecular o turbulenta).

3.5. Influencia de las limitaciones Difusionales sobre los Parámetros Cinéticos de la Velocidad intrínseca de reacción.

La interacción de los fenómenos de transporte causa diversas e importantes dificultades en la interpretación de los datos cinéticos cuando se llevan a cabo experiencias destinadas a encontrar la velocidad intrínseca de una reacción química catalítica heterogénea.

Estas dificultades generadas por los fenómenos de transporte falsifican los valores de los parámetros de la verdadera velocidad de reacción. Por ello hemos visto en los puntos anteriores distintos procedimientos destinados a detectar cuando los datos experimentales de velocidades de reacción vienen afectados por diferentes resistencias de transporte.



Como vimos en la introducción de la segunda parte del libro, en todo proceso catalítico heterogéneo están involucrados fenómenos de transferencia de los reactivos desde el seno de la fase fluida a la superficie externa del catalizador (transporte externo) y luego continúa con el proceso simultáneo de difusión y reacción en los poros del catalizador (transporte y reacción química). De la misma manera, si como consecuencia de la reacción química, se genera o absorbe calor, se producirá el transporte de energía desde el seno del fluido a la superficie externa de la pastilla catalítica y luego la difusión y generación de energía en el interior del catalizador (generación positiva o negativa de energía según sea exotérmica o endotérmica la reacción).

Analicemos un caso simple donde podamos reconocer fácilmente las distintas etapas y resistencias al transporte que pueden presentarse.

Supongamos un sistema catalítico en geometría plana tal como lo muestra la figura 3.11. En ella se lleva a cabo, isotérmica e irreversiblemente, una reacción de orden “ m ”:

$$r = k_r C_A^m \quad (3.120)$$

Donde k_r está relacionado con la temperatura de acuerdo a:

$$k_r = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.121)$$

Siendo E la energía de activación de la reacción química.

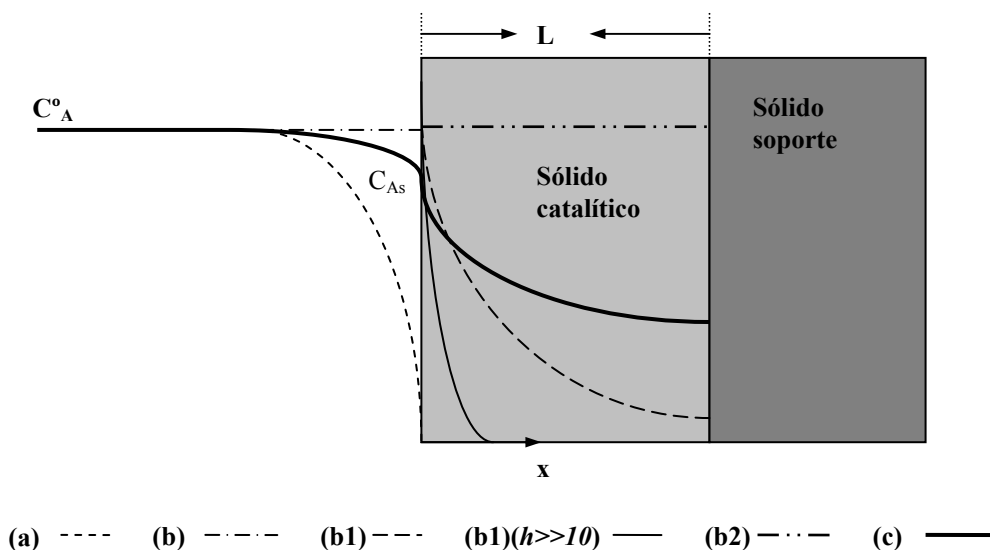


Figura 3.11: Perfiles de concentración según casos.

El perfil de concentración del reactivo seguirá una trayectoria, en la zona de la película que rodea al catalizador, variando desde el valor C_A^0 en el seno del fluido hasta C_{As} sobre la interfase fluido-superficie externa del sólido catalítico poroso. Posteriormente seguirá la forma establecida en el interior de la pastilla, teniendo en cuenta que el compuesto difunde y reacciona a medida que penetra en el catalizador. El perfil termina sobre el sólido o pared que soporta al catalizador. Allí, el perfil será plano (derivada nula respecto a la coordenada de la pastilla, x) debido a que no existe flujo que atraviesa dicha interfase.

Un balance de materia, en estado estacionario, para el reactivo, vendrá dado por:

$$\Phi = k_c (C_A^0 - C_{As}) S = r_{ef} S L = \eta_o r_o S L = \eta r_s S L \quad (3.122)$$



Donde Φ es el flujo total de materia del componente A , en una sección transversal S del sólido catalítico de espesor L .

Recordemos que:

r_{ef} es la velocidad de reacción efectiva (determinada experimentalmente o promedio de r en el volumen del catalizador).

r_o es la velocidad intrínseca de reacción evaluada en condiciones del seno del fluido.

r_s es la velocidad intrínseca de reacción evaluada en condiciones existentes sobre la superficie externa del catalizador.

$$\eta_o = \frac{r_{ef}}{r_o} \quad \text{y} \quad \eta = \frac{r_{ef}}{r_s}$$

Planteado el sistema reaccionante y el balance de materia para el reactivo guía, ecuación (3.122); pueden presentarse diferentes situaciones límites, que analizaremos.

a) Si la velocidad de reacción es elevada respecto a la velocidad de aporte de materia en la interfase fluido-catalizador, la concentración $C_{As} \rightarrow 0$. En este caso el flujo total Φ , y por lo tanto la velocidad de consumo del reactivo será:

$$\Phi \approx k_c C_A^o S \quad \text{con} \quad k_c = A_t \exp\left(-\frac{E_t}{RT}\right)$$

Como la dependencia del coeficiente de transferencia k_c con la temperatura es muy débil (energías de activación E_t del orden de 1 a 3 kcal/mol); la variación de la velocidad de consumo de reactivo con la temperatura, bajo estas condiciones, será muy pequeña. El proceso será de primer orden.

b) Si la velocidad de reacción es relativamente baja y la transferencia externa elevada: $C_{As} \rightarrow C_A^o$ y el fenómeno de transferencia externa no influirá en la velocidad del proceso, resultando: $r_o \approx r_s$.

Sin embargo, debemos considerar que sucede interiormente con el proceso simultáneo de difusión y reacción.

b1) Si la resistencia a la difusión del reactivo en los poros del catalizador es elevada (bajo valor del coeficiente de difusión efectiva), comparativamente al consumo por reacción química; el módulo de Thiele (relación entre velocidad de consumo por reacción química y el aporte por difusión en los poros) tenderá a valores elevados ($h \gg 2$). El perfil de concentración caerá abruptamente, pudiendo en casos extremos ($h \gg 10$) ser nula antes de alcanzar la interfase sólido catalítico-sólido soporte. Bajo estas condiciones el factor de efectividad η o η_o tomará el valor asintótico establecido por la ecuación (2.130), es decir:

$$\eta = \frac{r_{ef}}{r_s} = \frac{1}{h^\otimes} \quad \text{con} \quad h^\otimes = \frac{h}{(n+1)\alpha} = \frac{h}{const.} = \frac{R_c [r_s / D_{Aef} C_{As}]^{1/2}}{const.}$$

De esta relación, observamos que:

$$r_{ef} = \frac{r_s}{h^\otimes} = \frac{const. A \exp(-E/RT) C_{As}^m}{R_c [A \exp(-E/RT) C_{As}^m / D_{Aef} C_{As}]^{1/2}}$$



Considerando que la difusividad efectiva depende de la temperatura según:

$$D_{Aef} = A_{dif} \exp(-E_{dif} / R T)$$

$$r_{ef} = \text{const}_1 A^{1/2} A_{dif}^{1/2} \exp[-(E + E_{dif}) / 2R T] C_{As}^{(m+1)/2}$$

En esta última expresión observamos que la velocidad de reacción que determinamos experimentalmente (velocidad de consumo de reactivo) en condiciones de alta resistencia interna a la difusión, se comporta como una reacción de orden $[(m+1)/2]$.

Según este resultado, referido al orden aparente de reacción que determinaríamos si las limitaciones de transporte intraparticulares son importantes, el orden verdadero de reacción “ m ” coincidiría con el aparente “ $(m+1)/2$ ” solo cuando la reacción es de primer orden. Esto es lógico ya que en ese caso ambos procesos, el difusivo y la reacción química, que se llevan a cabo simultáneamente, son de primer orden.

Además su dependencia con la temperatura mostrará una energía de activación (energía de activación aparente) igual a $[(E+E_{dif})/2]$.

Dado que la energía de activación de los procesos difusivos son bajas (del orden de 1-2 kcal/mol) respecto a las correspondientes a las reacciones químicas (del orden de 50 -100 kcal/mol), la energía de activación aparente que determinaríamos será, aproximadamente, la mitad de la energía de activación verdadera de la reacción.

b2) Si la velocidad de reacción es lo suficientemente baja como para que el fenómeno difusivo interno no sea limitante (que el sistema cumpla con el criterio establecido por la ecuación (3.21)); el perfil de concentración tenderá a ser plano, es decir: $C_A^0 \approx C_{As} \approx C_{AL}$ y por lo tanto: $r_{ef} \approx r_s \approx r_o$ y $\eta \approx \eta \approx 1$.

Estaremos en condiciones de control cinético químico y la velocidad de consumo de reactivo será efectivamente la correspondiente a la velocidad intrínseca de la reacción química. En consecuencia, tanto el orden de reacción como la energía de activación determinadas experimentalmente serán las que verdaderamente corresponden a la reacción química.

c) Si ambas limitaciones son considerables, el perfil de concentración es el indicado por la curva (c). En este caso debemos tener en cuenta que siempre la resistencia interna será mayor que la externa.

Sobre la base de los casos antes desarrollados, la variación de la velocidad efectiva determinada experimentalmente, a una dada concentración de reactivo, variará con la temperatura de acuerdo a lo que muestra la figura 3.12.

De acuerdo a lo planteado, la temperatura afecta relativamente poco al coeficiente de transferencia externo como al coeficiente de difusión efectiva, mientras que su influencia sobre la velocidad de reacción es muy importante. En la figura 3.8, observamos que a bajas temperaturas (altos valores de $1/T$) (baja velocidad de reacción) nos encontraremos en condiciones indicadas en el punto (b2), donde la pendiente nos indicará efectivamente la energía de activación de la reacción.

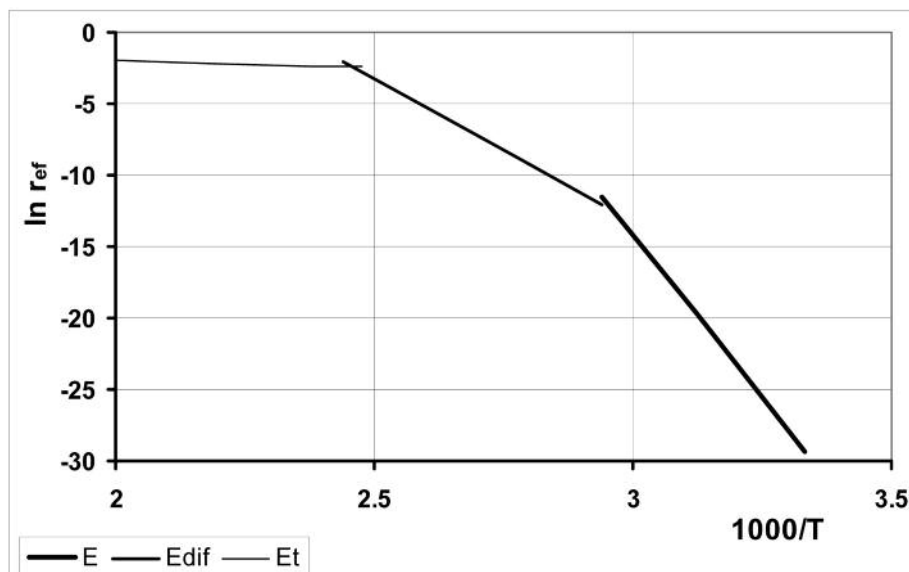


Figura 3.12: Variación de la velocidad efectiva de reacción según sea la etapa de máxima resistencia (controlante) a la difusión del reactivo.

A medida que aumenta la temperatura (disminuyen los valores de $1/T$) (aumenta la velocidad de reacción) y comienza a ser importante el efecto de la resistencia a la difusión interna, la pendiente de la curva tenderá a ser proporcional a $[(E+E_{dif})/2] \gg (E/2)$.

A muy altas temperaturas (muy alta velocidad de reacción), el control será totalmente de transporte externo y la pendiente de la curva tenderá a ser proporcional a E_t .



3.6. Bibliografía

Punto 3.1.

Butt, J.; *"Reaction Kinetics and Reactor Design"*. Prentice Hall Inc.; New Jersey (1980).

Boudart, M. y Djega-Mariadassou, G.; *"Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions"*. Princeton University Press. New Jersey. Capítulo 6 (1984).

Dumesic, J.; Rudd, D.; Aparicio, L.; Rekoske, J. y Treviño, A.; *"The Micro-kinetics of Heterogeneous Catalysis"*. ACS Press, Washington (1993).

Temkin, M. I.; "The Kinetics of Some Industrial Heterogeneous Catalytic Reactions", *Advan. Catal. Rel. Subj.*; **28**, 173 - 291 (1979).

Gonzo, E.E.; Gottifredi, J.C.; "General Diagnostic Criteria for Transport Limitations in Porous Solid Chemical Reactions"; *J. Catal.*, **83**, 25 - 31 (1983a).

Gonzo, E.E.; Gottifredi, J.C.; "Rational Approximations of Effectiveness Factor and General Diagnostic Criteria for Heat and Mass Transport Limitations" *Catal. Rev. Sci. Eng.*; **25(1)**, 119-140 (1983b).

Gottifredi, J.C.; Gonzo, E.E.; Quiroga, O.D.; "Isothermal Effectiveness Factor. I: Analytical Expression for single Reaction with Arbitrary Kinetics, Slab Geometry"; *Chem.Eng.Sci.*, **36**, 705 - 711 (1981).

Zwicky, J.J.; Gut, G.; "Kinetics, Poisoning and Mass Transfer Effects in Liquid-Phase Hydrogenations of Phenolic Compounds over a Palladium Catalyst"; *Chem. Eng. Sci.*; **33**, 1363 – 1369 (1978).

Dumez, F.J.; Froment, G.F.; "Dehydrogenation of 1-Butene into Butadiene. Kinetics, Catalyst Coking and, Reactor Design"; *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **15**, 291 - 301 (1976).

Gonzo, E.E.; "Criteria for the Estimation of Transport Effects in a Network of Heterogeneous Catalytic Reactions"; *Lat. Am. Apl. Res.*, **23**, 1-9 (1993).

Gonzo, E.E.; Acosta, D.; Destefanis, H.; "Efecto de la Difusión interna en la Hidrogenación Catalítica de Glucosa con Boruro de Níquel Soportado". XI Jornadas Argentinas de Catálisis. San Luis, Septiembre de 1998. Actas: 2 – 5 (1999).

Kehoe, J.; Butt, J.; "Interactions of Inter- and Intrapphase Gradients in a Difusión Limited Catalytic Reaction"; *AIChE J.*, **18**, 347 – 355 (1972).

Punto 3.2.

Satterfield, C. y Sherwoods, T., *"The Role the Diffusion in Catalysis"*, Addison Wesley Pub. (1963).

Aris, R.; *"Elementary Chemical Reactor Analysis"*, Prentice-Hall Inc. (1969)

Koros, R.M. y Nowak, E.J.; "A Diagnostic Test of the Kinetic Regime in a Packed Bed Reactor"; *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 470 (1967).



Gonzo, E.E.; Boudart, M.; "Catalytic Hydrogenation of Cyclohexene. 3. Gas-Phase and Liquid Phase Reaction on Supported Palladium"; J. Catal.; **52**, 462 – 471 (1978).

Allan, D.E.; Voorhies Jr. A.; "Reactions of Cyclohexene over Platinum-Alumina-Mordenite Catalyst"; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **11**, 159 - 164 (1972).

Boudart, M.; "Two-Step Catalytic Reactions"; AIChE J.; **18**, 465 - 478 (1972).

Wanke, S.; Dougharty, N.; "Interaction of Hydrogen, Oxygen, and Carbon Monoxide with Supported Rhodium"; J. Catal.; **24**, 367 - 384 (1972).

Gonzo, E.E. y Gottifredi, J.C.; "Estimación de Factores de Efectividad no Isotérmicos con Expresiones Analíticas Simples"; Rev. Latinoam. Transf. Cal. Mat.; **6**, 113 - 129 (1982).

Punto 3.3

Fogler, H.S.; "*Elements of Chemical Reaction Engineering*". Prentice Hall Inc.; New Jersey (1999).

Missen, R.W., Mims, Ch.A., Saville, B.A.; "*Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*". John Wiley & Sons, Inc. New York (1999).

Punto 3.4.

Madon, R.; Boudart, M.; "An Experimental Criterion for the Absence of Artifacts in the Measurement of Rate of Heterogeneous Catalytic Reactions"; Ind.Eng. Chem. Fundam., **21**, 438 - 447 (1982).

Punto 3.5.

Smith, J.M.; "*Ingeniería de la Cinética Química*", Compañía Editorial continental, Mexico (1991).

Andersson, J.R, y Pratt, K.C.; "*Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*". Academic Press, New York (1985).

astromol
imagen institucional

Luis Castro
Diseñador Audiovisual

contacto@astromol.com.ar
www.astromol.com.ar

[facebook.com/astromol.luiscastro](https://www.facebook.com/astromol.luiscastro)
twitter.com/Astromol