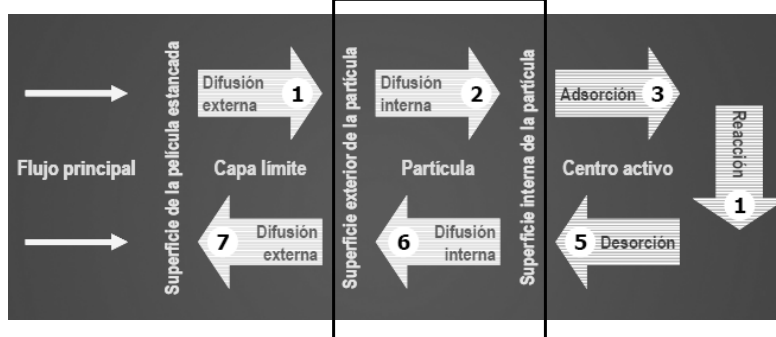


Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Fenómenos de transporte asociados a la reacción química



ETAPAS FÍSICAS: 1) DIFUSIÓN EXTERNA (TM y TC)

2) DIFUSIÓN INTERNA (TM y TC)

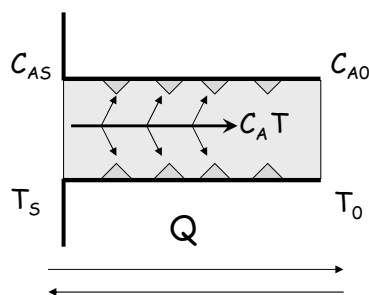
ETAPAS QUÍMICAS: 1) ADSORCIÓN-DESORCIÓN

2) REACCIÓN EN SUPERFICIE

ETAPA CONTROLANTE
LA MÁS LENTA

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Transporte interno de materia y de calor



$$r = f(C_j, T)$$

$$C_j \neq C_{jS} \text{ y } T \neq T_S \Rightarrow r \text{ no se conoce}$$

MODELOS DE CAJA NEGRA

1. Consideran parámetros efectivos para cada modelo cinético o ecuaciones empíricas
2. No son válidos frente a cambios en C, T, porosidad, etc.

MODELOS FENOMENOLÓGICOS

1. Se considera un coeficiente de difusión efectivo D_e para cada reactivo.
2. Se considera un coeficiente de transmisión de calor efectivo K_e
3. Se acoplan a la (las) reacción(es) química(s)

Modelo de gradiente múltiple

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Coefficientes efectivos de transporte interno de materia y de calor

$$N_{Ae} = N_A \cdot f$$

N_A depende del mecanismo de transporte
 f depende de la estructura del sólido

"Homogeneizando" según la ley de Fick y la de Fourier:

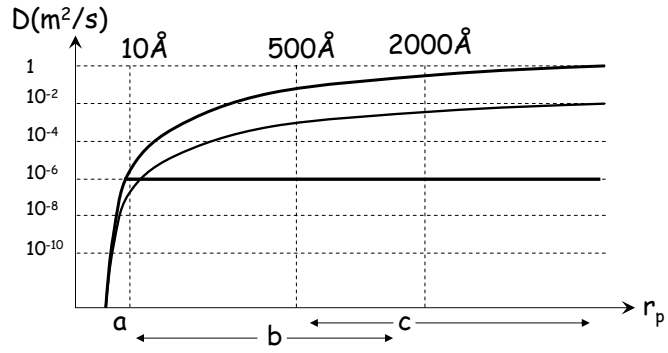
$$N_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2\text{s}} \right] = -D_e \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] \cdot \frac{dC_A \left[\frac{\text{mol}/\text{m}^3} \right]}{dz \left[\frac{\text{m}} \right]}; \quad Q \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^2\text{s}} \right] = -K_e \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^\circ\text{Cs}} \right] \cdot \frac{dT \left[\frac{^\circ\text{C}}{\text{m}} \right]}{dz \left[\frac{\text{m}} \right]}$$

$$D_e = D \cdot f$$

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Mecanismos de transporte interno

El transporte interno es difusional, en esencia, no convectivo (hay excepciones):



Mecanismos TM

- a) Difusión molecular
- b) Difusión de Knudsen
- c) Difusión configuracional

Mecanismos TC

Conducción (preferente)

Líquidos:

- Difusión molecular
- Difusión configuracional
- Difusión superficial

Gases:

- Difusión molecular
- Difusión de Knudsen
- Difusión superficial
- Difusión configuracional

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Difusión molecular

Movimiento de átomos, moléculas e iones en el seno de un fluido que supone el desplazamiento molécula a molécula (empujando a las del entorno, si las hubiera). El flujo sigue la ley de Fick:

$$\mathbf{J}_A = -D_{AB} \nabla c_A$$

En un movimiento unidireccional, las ecuaciones para el caso isoterma (a) y no isoterma (b):

$$\text{a) } J_{A,z} = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad \text{b) } J_{A,z} = -cD_{AB} \frac{dy_A}{dz}$$

Donde la difusividad, constante de la ley de Fick, es:

$$D_{AB} = \frac{-J_{A,z}}{dc_A/dz} = \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] \left[\frac{1}{\text{mol}/\text{m}^3 \cdot 1/\text{m}} \right] = \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$$

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Estimación de la difusividad molecular

Coefficiente de difusión en gases:

- En torno a 0,1 cm²/s
- Puede estimarse teóricamente (Teoría cinética de los gases, Lennard-Jones)

Coefficiente de difusión en líquidos:

- En torno a 10⁻⁵ cm²/s
- No se puede estimar con tanta fiabilidad (correlaciones)

Coefficiente de difusión en sólidos:

- Alrededor de 10⁻⁸ – 10⁻¹⁰ cm²/s
- Depende fuertemente de la temperatura
- Depende mucho del material (metales, vidrios y cristales, polímeros, etc.)

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Estimación de la difusividad molecular en gases

Se puede estimar por aplicación de la teoría cinética de gases. Depende de la temperatura, presión y naturaleza de los componentes. Para un gas puro A:

$$D_{AA^*} = \frac{1}{3} \lambda u = \frac{2T^{3/2}}{3\pi^{3/2} \sigma_A^2 P} \left(\frac{k_B^3 N_A}{M_A} \right)^{1/2} \therefore u = \sqrt{\frac{8k_B T N_A}{\pi M_A}}; \lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi} \sigma_A^2 P}$$

λ =recorrido libre medio de las moléculas de gas

u =velocidad media de dichas moléculas

σ_A =diámetro esférico de la molécula de A

Para un sistema binario A-B la estimación es algo más compleja:

$$D_{AB} = \frac{2}{3} \left(\frac{k_B}{\pi} \right)^{3/2} \left(\frac{N_A}{2M_A} + \frac{N_B}{2M_B} \right) \frac{T^{3/2}}{\sigma_{AB}^2 P} \therefore \sigma_{AB} = \frac{(\sigma_A + \sigma_B)}{2}$$

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Estimación de la difusividad molecular en gases

Sin embargo, se suele utilizar la ecuación de Chapman-Enskog (gases no polares o poco polares)

$$D_{AB} = \frac{1,858 \cdot 10^{-3} T^{3/2} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \therefore \Omega_D = f(\epsilon_{AB}) = f(\sqrt{\epsilon_A \epsilon_B})$$

Ω_D =integral de colisión

ϵ_{AB} =energía de interacción A-B según el potencial de Lennard-Jones

(ver tablas "Propiedades de Gases y Líquidos" de Reid, Prausnitz y Poling)

D_{AB} (cm² s⁻¹), T (K), P (atm), M_A (g/mol), σ_{AB} (Å).

Para aplicarlo a presiones

de hasta 25 atm, se puede

usar la relación

$$\longrightarrow D_{AB_{T_2, P_2}} = D_{AB_{T_1, P_1}} \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{3/2} \frac{\Omega_{D|T_1}}{\Omega_{D|T_2}}$$

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Estimación de la difusividad molecular en gases

El cálculo de la integral de colisión Ω_D se puede hacer según la correlación de Neufield y col. Expresión válida para gases apolares con errores del 10%, aprox.

$$\Omega_D = \frac{1,06036}{(T^*)^{0,1561}} + \frac{0,193}{\exp(0,47635 \cdot T^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996T^*)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411 \cdot T^*)}$$

$$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon_{AB}}$$

"The properties of Gases and Liquids". Capítulo 11.
R.C.Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling

Para gases polares se suelen utilizar formas modificadas del potencial de Lennard-Jones y de los parámetros de la ecuación de Chapman-Enskog. Por ejemplo, para estos gases, la integral de colisión se puede calcular con la correlación de Brokaw:

$$\Omega_D = \Omega_D(\text{Neufield}) + \frac{0,19 \cdot \delta_{AB}^2}{T^*} \therefore T^* = \frac{k_B T}{\epsilon_{AB}} \quad \delta = \frac{0,00194 \cdot \mu_p^2}{V_b T_b} \quad \delta_{AB} = \sqrt{\delta_A \cdot \delta_B}$$

μ_p = momento dipolar (Debyes)

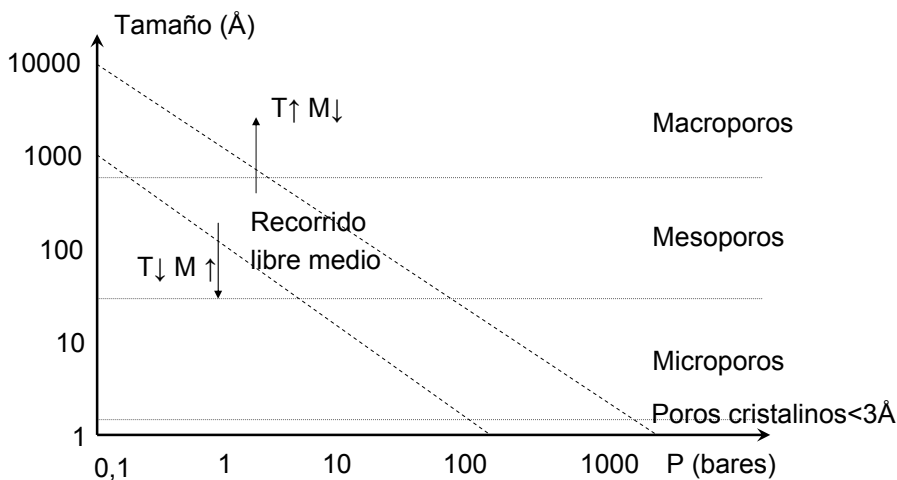
V_b = Volumen molar del líquido a temperatura de ebullición normal (cm³/mol)

T_b = Temperatura de ebullición normal -a 1 atm- (K)

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Estimación de la difusividad molecular en gases: relación con los poros

El efecto de la presión sobre el recorrido medio libre en gases:



Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Estimación de la difusividad molecular en líquidos

A partir de la cinética de una partícula en un gas, se obtiene la ecuación de Jones-Einstein (para moléculas de soluto más grandes que las de disolvente):

$$D_{AB} = \frac{k_B T}{6\pi r \mu_B}$$

Para moléculas de soluto y disolventes similares en tamaño, la ecuación de Wilke-Chang es:

$$D_{AB} = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\Phi_B M_B)^{1/2} T}{\mu_B V_A^{0.6}}$$

Φ_B = coeficiente del disolvente

Para no electrolitos muy diluidos, la ecuación de Hayduk-Laudie es:

$$D_{AB} = 13.26 \times 10^{-5} \mu_B^{-1.14} V_A^{-0.589}$$

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Estimación de la difusividad molecular en líquidos

Similar a la ecuación de Wilke-Chang es la ecuación de Tyn y Calus, pero depende de un parámetro típico de cada compuesto: el paracoro ("parachor" en inglés), que depende de la tensión superficial y está relacionado con el volumen molar.

$$D_{AB} = 8,93 \cdot 10^{-8} \left(\frac{V_A}{V_B} \right)^{1/6} \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{0,6} \frac{T}{\mu_B} \therefore P = V \cdot \sigma^{1/4} \left[\sigma : \text{g} / \text{s}^2 \right]$$

El paracoro es una propiedad aditiva y se puede calcular por contribución de grupos.

"The properties of Gases and Liquids"
R.C.Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Estimación del paracoro por contribución de grupos

“The properties of Gases and Liquids”
R.C.Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling

| | | | |
|---|-------|------------------------|------|
| Carbon-hydrogen: | | R-[-CO-]-R' (ketone) | |
| C | 9.0 | R + R' = 2 | 51.3 |
| H | 15.5 | R + R' = 3 | 49.0 |
| CH ₃ | 55.5 | R + R' = 4 | 47.5 |
| CH ₂ in -(CH ₂) _n | | R + R' = 5 | 46.3 |
| n < 12 | 40.0 | R + R' = 6 | 45.3 |
| n > 12 | 40.3 | R + R' = 7 | 44.1 |
| Alkyl groups | | -CHO | 66 |
| 1-Methylethyl | 133.3 | O (not noted above) | 20 |
| 1-Methylpropyl | 171.9 | N (not noted above) | 17.5 |
| 1-Methylbutyl | 211.7 | S | 49.1 |
| 2-Methylpropyl | 173.3 | P | 40.5 |
| 1-Ethylpropyl | 209.5 | F | 26.1 |
| 1,1-Dimethylethyl | 170.4 | Cl | 55.2 |
| 1,1-Dimethylpropyl | 207.5 | Br | 68.0 |
| 1,2-Dimethylpropyl | 207.9 | I | 90.3 |
| 1,1,2-Trimethylpropyl | 243.5 | Ethylenic bonds: | |
| C ₆ H ₅ | 189.6 | Terminal | 19.1 |
| Special groups: | | 2,3-position | 17.7 |
| -COO- | 63.8 | 3,4-position | 16.3 |
| -COOH | 73.8 | Triple bond | 40.6 |
| -OH | 29.8 | Ring closure: | |
| -NH ₂ | 42.5 | Three-membered | 12 |
| -O- | 20.0 | Four-membered | 6.0 |
| -NO ₂ | 74 | Five-membered | 3.0 |
| -NO ₃ (nitrate) | 93 | Six-membered | 0.8 |
| -CO(NH ₂) | 91.7 | | |

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Estimación del volumen molar en líquidos

Se usan métodos de adición en función de elementos y enlaces (contribución de grupos).

1) Método de Shroeder: método simple. Consiste en:

- Contar el número de átomos de C, N, H, O.
- Sumar a ese número 1 por cada doble enlace.
- Multiplicar la suma por 7.

El resultado es el volumen molar en cm³/mol. El error es 3-4% excepto para líquidos muy asociados.

2) Método de Le Bas: un refinamiento del anterior que permite su uso con todos los líquidos. Error similar al anterior (4%).

3) Método de Tyn y Calus: adecuado para líquidos a la temperatura de ebullición. Se refiere a la temperatura crítica del compuesto. Error medio para varios compuestos: 2%.

$$V_B = 0,285 \cdot T_c^{1,048}$$

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Estimación del volumen molar en líquidos: Tabla de contribución de grupos

| "The properties of Gases and Liquids" R.C.Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling | Increment, cm ³ /mol | |
|--|---------------------------------|--------|
| | Schroeder | Le Bas |
| Carbon | 7 | 14.8 |
| Hydrogen | 7 | 3.7 |
| Oxygen (except as noted below) | 7 | 7.4 |
| In methyl esters and ethers | — | 9.1 |
| In ethyl esters and ethers | — | 9.9 |
| In higher esters and ethers | — | 11.0 |
| In acids | — | 12.0 |
| Joined to S, P, or N | — | 8.3 |
| Nitrogen | 7 | — |
| Doubly bonded | — | 15.6 |
| In primary amines | — | 10.5 |
| In secondary amines | — | 12.0 |
| Bromine | 31.5 | 27 |
| Chlorine | 24.5 | 24.6 |
| Fluorine | 10.5 | 8.7 |
| Iodine | 38.5 | 37 |
| Sulfur | 21 | 25.6 |
| Ring, three-membered | —7 | —6.0 |
| Four-membered | —7 | —8.5 |
| Five-membered | —7 | —11.5 |
| Six-membered | —7 | —15.0 |
| Naphthalene | —7 | —30.0 |
| Anthracene | —7 | —47.5 |
| Double bond between carbon atoms | 7 | — |
| Triple bond between carbon atoms | 14 | — |

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Estimación del volumen molar en líquidos: Errores según el método y el compuesto

| "The properties of Gases and Liquids" R.C.Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling | Molar volume, cm ³ /mol | | Percent error† when calculated by method of | | |
|--|------------------------------------|------|---|-----------|--------|
| | Exp. V _b | Ref. | Tyn and Calus | Schroeder | Le Bas |
| Methane | 37.7 | 46 | —6.7 | —7.2 | —21.5 |
| Propane | 74.5 | 104 | 0.2 | 3.3 | —0.7 |
| Heptane | 162 | 46 | 1.8 | —0.6 | 0.5 |
| Cyclohexane | 117 | 46 | —1.2 | 1.7 | 1.0 |
| Ethylene | 49.4 | 46 | —6.0 | —0.8 | —10 |
| Benzene | 96.5 | 46 | —0.1 | 1.6 | —0.5 |
| Fluorobenzene | 102 | 46 | —0.9 | —0.5 | —1.0 |
| Bromobenzene | 120 | 46 | 1.6 | 2.1 | —1.6 |
| Chlorobenzene | 115 | 46 | 0.0 | 0.0 | 1.7 |
| Iodobenzene | 130 | 46 | 1.9 | —0.4 | —0.5 |
| Methanol | 42.5 | 46 | —0.5 | —1.2 | —13 |
| n-Propyl alcohol | 81.8 | 46 | —1.4 | 2.7 | —0.5 |
| Dimethyl ether | 63.8 | 46 | 2.0 | —1.3 | —4.5 |

| Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea | | | | | |
|--|------------------------------------|------|---|-----------|--------|
| Estimación del volumen molar en líquidos: Errores según el método y el compuesto | | | | | |
| Compound | Molar volume, cm ³ /mol | | Percent error† when calculated by method of | | |
| | Exp. V _b | Ref. | Tyn and Calus | Schroeder | Le Bas |
| Ethyl propyl ether | 129 | 46 | | -2.3 | -0.5 |
| Acetone | 77.5 | 46 | -0.6 | -0.6 | -4.5 |
| Acetic acid | 64.1 | 46 | -2.7 | -1.7 | 6.7 |
| Isobutyric acid | 109 | 46 | 0.3 | -3.7 | 3.5 |
| Methyl formate | 62.8 | 46 | 0.0 | 0.3 | -0.3 |
| Ethyl acetate | 106 | 46 | 0.9 | -0.9 | 2.5 |
| Diethylamine | 109 | 46 | 3.5 | 2.8 | 2.7 |
| Acetonitrile | 57.4 | 46 | 10 | -2.4 | |
| Methyl chloride | 50.6 | 46 | -0.8 | 3.7 | -0.2 |
| Carbon tetrachloride | 102 | 46 | 1.0 | 2.8 | 11 |
| Diochlorodifluoromethane | 80.7 | 42 | -0.8 | -4.6 | 0.9 |
| Ethyl mercaptan | 75.5 | 46 | 0.9 | 2.0 | 2.5 |
| Diethyl sulfide | 118 | 46 | 1.3 | 0.9 | 3.2 |
| Phosgene | 69.5 | 46 | 0.2 | 0.7 | 2.7 |

| Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea | | | | | |
|--|------------------------------------|------|---|-----------|--------|
| Estimación del volumen molar en líquidos: Errores según el método y el compuesto | | | | | |
| Compound | Molar volume, cm ³ /mol | | Percent error† when calculated by method of | | |
| | Exp. V _b | Ref. | Tyn and Calus | Schroeder | Le Bas |
| Ammonia | 25.0 | 46 | 1.5 | 12 | |
| Chlorine | 45.5 | 46 | -2.1 | 7.7 | 8.1 |
| Water | 18.7 | 45 | 3.5 | 12 | |
| Hydrochloric acid | 30.6 | 46 | -6.8 | 2.9 | -7.5 |
| Sulfur dioxide | 43.8 | 103 | 0.0 | -12 | -3.7 |
| Average error | | | 1.9 | 3.1 | 3.9 |

†Percent error = [calc. - exp.]/exp. × 100

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Difusividad en poros: difusión de Knudsen

A tamaños de poro menores que el recorrido libre medio de las moléculas de gas, la difusividad de Knudsen es importante.

$$D_{KA} = \frac{d_{\text{poro}}}{3} u = \frac{d_{\text{poro}}}{3} \sqrt{\frac{8k_B NT}{\pi M_A}} = 4850 d_{\text{poro}} \sqrt{\frac{T}{M_A}}$$

Si solo hay difusión molecular y de Knudsen, el coeficiente de difusión local es:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}}$$

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Difusividad de gases en poros:
difusión de Knudsen y molecular

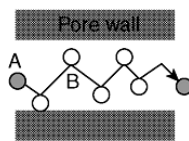
Efectos locales ⇒ D

Efectos locales + efectos de sólido
⇒ D_e

Según Wheeler:

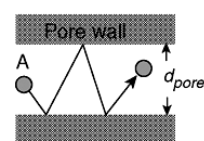
$$D_e = \frac{D_{AB} \epsilon_p}{\tau}$$

Pure molecular diffusion



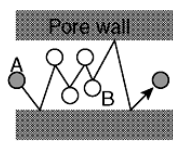
$$D_{AB} = \frac{0.001858 T^{3/2} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D}$$

Pure Knudsen diffusion



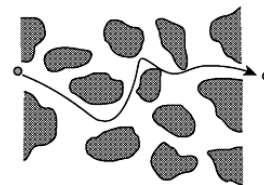
$$D_{KA} = \frac{d_{\text{pore}}}{3} \sqrt{\frac{8 \kappa N T}{\pi M_A}}$$

Knudsen + molecular diffusion



$$\frac{1}{D_{Ac}} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}}$$

Random porous material

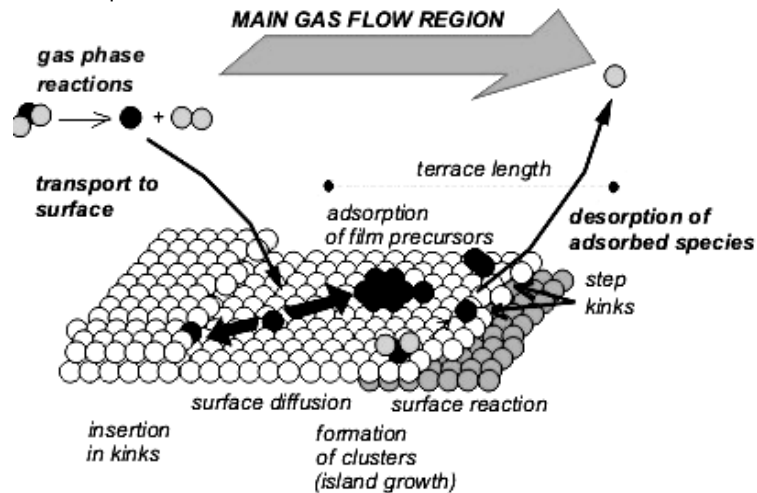


$$D'_{Ac} = \epsilon^2 D_{Ac}$$

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Difusión superficial

Movimiento de adátomos (átomos ligados a superficies cristalinas), moléculas y clusters o grupos de ellas sobre una superficie.



Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

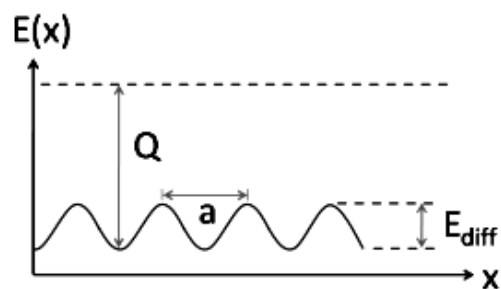
Difusión superficial

Su cinética depende de su concentración (interacciones) y de la frecuencia de vibración ν sea alta (energía alta en las partículas adsorbidas).

$$\Gamma = \nu \cdot \exp(-E_{\text{diff}} / k_B T)$$

Regímenes:

- Difusión de trazas: pocas partículas
- Difusión química: muchas partículas
- Difusión intrínseca: superficie homogénea
- Difusión de materia: superficie heterogénea



Mecanismos:

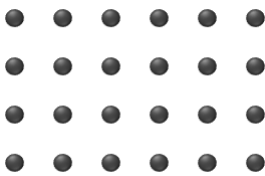
- Salto: la partícula supera una barrera energética y se adsorbe en un centro adyacente.
- Intercambio: dos partículas cambian su sitio en la red cristalina
- Difusión de túnel: onda que atraviesa una determinada barrera energética.
- Difusión de vacante: relleno de las últimas vacantes en una superficie o red.

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Difusión superficial

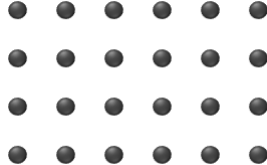
Algunos ejemplos de mecanismos que afectan a un solo adatomo o molécula:

Difusión de una traza



Se ven saltos cortos y largos

Difusión química

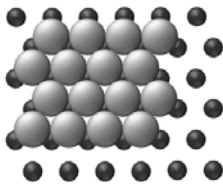


La situación inicial obliga a un movimiento a la derecha

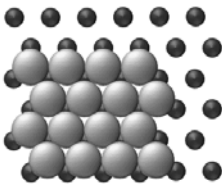
Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Difusión superficial

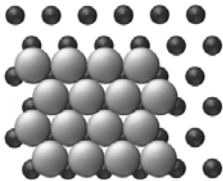
Algunos ejemplos de mecanismos de movimiento de clusteres o grupos de partículas



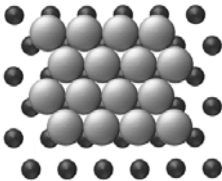
Al unísono



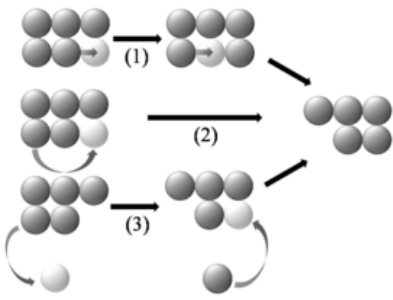
Por filas



Reptando



Rozando



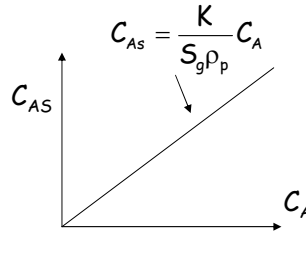
Modificaciones dentro de un "cluster":
 (1) Desplazamiento secuencial
 (2) Saltos sobre partículas adyacentes
 (3) Procesos de evaporación-condensación

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Fenómenos de transporte asociados a la reacción química

El transporte interno es difusional, en esencia, no convectivo:

$$N_A = J_A^* = - \left(\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_K} \right)^{-1} \frac{dc_A}{dz} - D_S \frac{d(S_g \rho_p C_{As})}{dz}$$



$$N_A = J_A^* = - \left[\left(\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_K} \right)^{-1} + K D_S \right] \frac{dc_A}{dz} = -D_a \frac{dc_A}{dz}$$

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Modelos de sólidos

La compleja estructura porosa o reticular de la fase sólida se trata de reflejar en parámetros estructurales cuantificables propios de cada modelo de sólido.

Estos están relacionados con la difusividad efectiva de un compuesto.

1) Modelo de Wheeler o de poros paralelos (1951-55): modelo muy simple que supone

- Poros idénticos y cilíndricos.
- Poros paralelos que cruzan el sólido de parte a parte con ángulo de 45°.
- El parámetro característico es la tortuosidad. Para gases entre 1,42 y 12.

$$\tau = \frac{\varepsilon_p \cdot D}{D_e} \therefore \frac{1}{D} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_K} \quad D_K = 9700 \cdot R_{\text{poro}} \sqrt{\frac{T}{M_A}}$$

- d) Al suponer un poro único, su radio se puede calcular según: $R_{\text{poro}} = \frac{2V_p}{S_g}$

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Modelos de sólidos

1) Modelo de Wheeler o de poros paralelos (1951-55): modelo muy simple que supone

| Catalyst | ϵ | τ |
|---|------------|--------|
| 100-110 μm powder packed into a tube | 0.416 | 1.56 |
| pelletized Cr_2O_3 supported on Al_2O_3 | 0.22 | 2.5 |
| pelletized boehmite alumina | 0.34 | 2.7 |
| Girdler G-58 Pd on alumina | 0.39 | 2.8 |
| Haldor-Topsøe MeOH synthesis catalyst | 0.43 | 3.3 |
| 0.5% Pd on alumina | 0.59 | 3.9 |
| 1.0% Pd on alumina | 0.5 | 7.5 |
| pelletized Ag/8.5% Ca alloy | 0.3 | 6.0 |
| pelletized Ag | 0.3 | 10.0 |

Table 2: Porosity and tortuosity factors for diffusion in catalysts.

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Modelos de sólidos

2) Modelo de Wakao-Smith o de poros al azar (1962): modelo para sólidos bimodales. Supone:

- a) Macroporos (entre partículas) y microporos (en las nanopartículas).
- b) Se aplica el modelo de poros paralelos a cada tipo de poro.
- c) El parámetro característico es la tortuosidad: valor medio o por cada tipo de poro.

$$\tau = \frac{\epsilon_p \cdot D}{D_e} \therefore$$

$$D_e = \epsilon_M^2 D_M + \frac{\epsilon_\mu^2 \cdot (1 + 3 \cdot \epsilon_M)}{1 - \epsilon_M} \cdot D_\mu \therefore D_{M,\mu} = \frac{1}{\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{k,\mu}}}$$

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Modelos de sólidos

3) Modelo de Johnson-Steward o de poros cruzados (1969): Generalización de los modelos de poros.

Supone:

- Poros de diversos tamaños y orientaciones.
- Se utiliza la función de distribución de tamaños de radio.
- El parámetro característico es la tortuosidad: valor más exacto.

$$\tau = \frac{\varepsilon_p \cdot D}{D_e}$$

$$D = \int_0^{\infty} \frac{1}{\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_k}} f(r_p) dr_p \quad \therefore \int_0^{\infty} f(r_p) dr_p = 1$$

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Modelos de sólidos

4) Modelos de granos no porosos: totalmente diferente. Supone que los sólidos son aglomerados de granos de tamaño uniforme distribuidos de forma aleatoria (Maxwell-Bruggemann), o son Modelos empíricos o semiempíricos con la porosidad como referencia.

$$f = \frac{D}{D_e} \quad \therefore f = \text{factor de corrección}$$

| | |
|----------------|---|
| Maxwell (1892) | $f = 2 \cdot \varepsilon_p / (3 - \varepsilon_p)$ |
|----------------|---|

| | |
|-----------------|--|
| Dumanski (1908) | $f = \left(1 - (1 - \varepsilon_p)^{2/3}\right)$ |
|-----------------|--|

| | |
|------------------|---------------------------|
| Bruggeman (1935) | $f = \varepsilon_p^{3/2}$ |
|------------------|---------------------------|

| | |
|------------------------|-----------------------|
| Shwartz y Weisz (1962) | $f = \varepsilon_p^2$ |
|------------------------|-----------------------|

| | |
|-------------------------|---|
| Masamune y Smith (1962) | $f = \frac{b \cdot \varepsilon_p}{(b + (1 - \varepsilon_p))}$ |
|-------------------------|---|

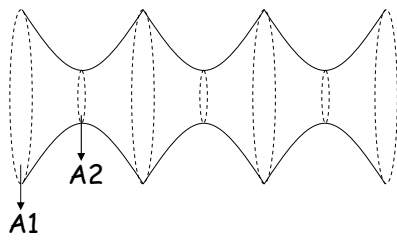
| | |
|----------------|--|
| Jeffrey (1973) | $f = 1 - 1,5(1 - \varepsilon_p) - 0,88(1 - \varepsilon_p)^2$ |
|----------------|--|

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Modelos de sólidos

5) Modelos de poros irregulares: En este caso se supone que los poros tienen estrechamientos y zonas más anchas. Hay varios modelos: de hipérbolas de revolución (Petersen, 1958), de segmentos de diferente radio (Foster y Butt, 1966), de esferas - constricciones (Balal y Zygorakis, 1985)...

Petersen



$$f = \frac{\delta \cdot D}{D_e} \therefore$$

$$P = \frac{A_2}{A_1} = 1/5; 1/10; 1/20 \Rightarrow \delta = 0,7; 0,5; 0,37$$

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Modelos de sólidos

6) Modelos de desorden estadístico: proceden de la probabilidad (azar) y, por tanto, son modelos basados en una descripción estadística del sólido. Hay varios tipos, según crean la distorsión:

- a) Simulación de Montecarlo: el sólido es un conjunto de esferas desordenadas y de distinto tamaño dispuestas al azar, con intersticios asimilables a poros.
 - a1) Disposición hexagonal de esferas (círculos) de tamaño conocido.
 - a2) Perturbación aleatoria de la posición de los centros de dichas esferas.
 - a3) Caracterización del modelo bidimensional: porosidad total, accesible, radio principal de poro, desviación σ de dicho radio...

Abbasi y col. (1983)

$$f = 2 \cdot (0,0093 + 0,1 \cdot \varepsilon_p - 0,0181 \cdot \sigma / R_p) \rightarrow \text{Régimen de Knudsen}$$

$$f = \frac{\varepsilon_p}{1/\varepsilon_p + 1,196 \cdot \sigma / R_p} \rightarrow \text{Régimen de difusión molecular}$$

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Modelos de sólidos

- 6) Modelos de desorden estadístico: Otra estrategia es partir de estructuras de celdas totalmente regulares (cúbica, hexagonal...) y quitar celdas para crear huecos. Es la base de los
- b) Modelos de percolación: incluyen huecos y celdas de formas geométricas diversas y con un mayor o menor grado de distorsión.

Reyes y Jensen (1985) introducen el número de coordinación Z para simplificar. Z es el número de conexiones de un nodo. Z_e o Z efectivo tiene en cuenta las conexiones fallidas. Z_e es función de la porosidad umbral y del valor de la difusividad efectiva D_e .

Jensen y Reyes (1985)

$$\varepsilon_c = 1 / (Z_e - 1) \rightarrow \text{Porosidad umbral}$$

$$\varepsilon^A = 0 \quad \forall \varepsilon < \varepsilon_c \rightarrow \text{Porosidad accesible}$$

$$f = 1,522 \cdot \frac{Z_e - 1}{(Z_e - 2)^2} \cdot \frac{(\varepsilon - \varepsilon_c)^2}{\varepsilon_c^2} \quad \forall \varepsilon \sim \varepsilon_c$$

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Modelos de sólidos

- 6) Modelos de desorden estadístico: Otra estrategia es partir de estructuras de celdas totalmente regulares (cúbica, hexagonal...) y quitar celdas para crear huecos. Es la base de los
- b) Modelos de percolación: incluyen huecos y celdas de formas geométricas diversas y con un mayor o menor grado de distorsión.

Reyes y Jensen (1985) introducen el número de coordinación Z para simplificar. Z es el número de conexiones de un nodo. Z_e o Z efectivo tiene en cuenta las conexiones fallidas. Z_e es función de la porosidad umbral y del valor de la difusividad efectiva D_e .

Jensen y Reyes (1985)

$$\varepsilon_c = 1 / (Z_e - 1) \rightarrow \text{Porosidad umbral}$$

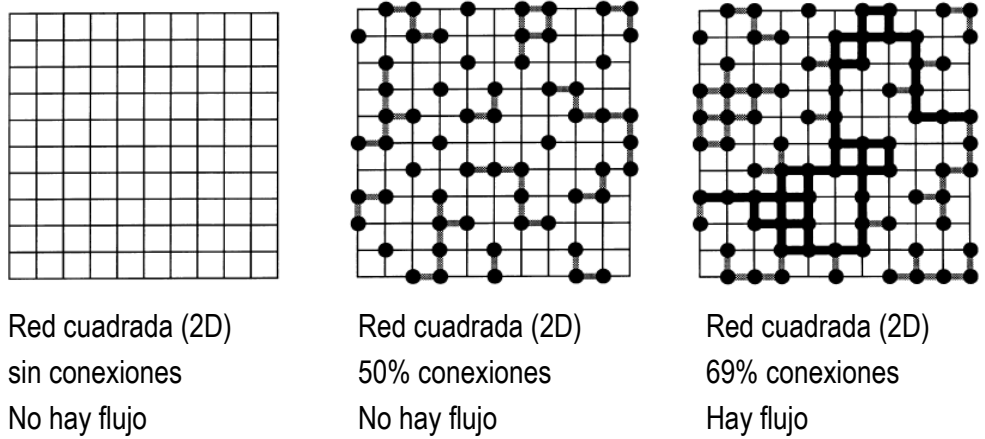
$$\varepsilon^A = 0 \quad \forall \varepsilon < \varepsilon_c \rightarrow \text{Porosidad accesible}$$

$$f = 1,522 \cdot \frac{Z_e - 1}{(Z_e - 2)^2} \cdot \frac{(\varepsilon - \varepsilon_c)^2}{\varepsilon_c^2} \quad \forall \varepsilon \sim \varepsilon_c$$

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Modelos de sólidos

Alguna aclaración sobre percolación:



Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Modelos de sólidos Posibles redes y modelos primitivos en percolación

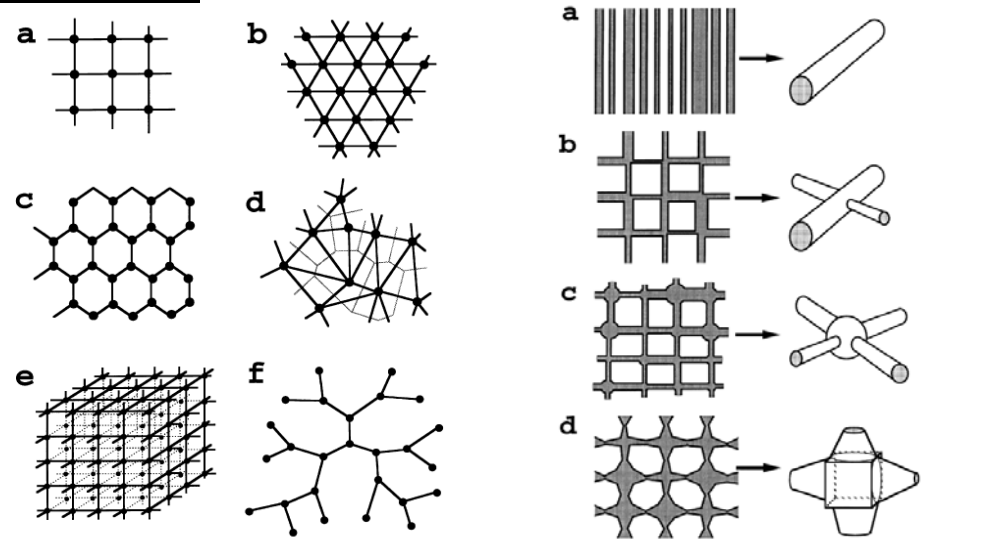


Figure 2. Examples of 2D lattices, with circles representing sites, and dark lines denoting bonds. (a): square ($z = 4$), (b): triangular ($z = 6$), (c): honeycomb ($z = 3$), (d): Voronoi ($z = 6$), (e): cubic ($z = 6$), and (f): Cayley tree with $z = 3$.

Figure 4. Evolution of pore space models. (a): parallel tubes, (b): tube network of Fatt (1956), (c): ball-and-stick network of Clauzilles et al. (1982) and Kopytko (1982), (d): 2D version of Toledo et al.'s (1989) biconical pore network.

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Modelos de sólidos y estimación de D_e

Los modelos de sólido no representan la realidad perfectamente: NO es fácil estimar f .

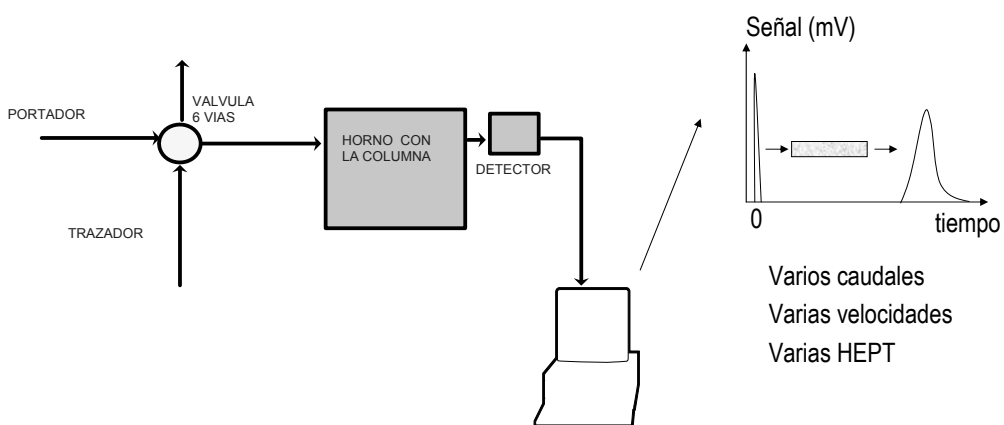
F no se estima, se calcula a partir de la determinación experimental de D_e . Dos tipos de métodos:
Físicos: no hay reacción. Se emplean inertes (trazadores).

- Estáticos: difusión a través del sólido. Estado estacionario. Celda de Wilcke-Kallenbach.
- Dinámicos: métodos de estímulo-respuesta. Estudio de los momentos (primer momento y varianza). Modelo de Kebin y Kucera: dispersión axial, difusión externa, difusión interna, adsorción (se supone en equilibrio).

Químicos: supone el cálculo de D_e conocida la cinética química, el módulo de Thiele y el factor de efectividad.

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Estimación dinámica de D_e en sistemas inertes



Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Estimación dinámica de D_e en sistemas inertes

El modelo de Kubin y Kucera plantea usar el primer momento y la varianza a cada caudal

$$\mu_{1a} = \frac{\int_0^\infty t \cdot C_g dt}{\int_0^\infty C_g dt} = \frac{L}{u_i} (1 + \delta_o) + \frac{\tau_o}{2} = \mu_1 + \frac{\tau_o}{2}$$

$$\sigma_a^2 = \frac{\int_0^\infty (t - \mu_1)^2 \cdot C_g dt}{\int_0^\infty C_g dt} = \frac{2 D_{ax} L}{u_i^3} (1 + \delta_o)^2$$

$$+ \frac{2}{15} \frac{(1 - \varepsilon_L) \varepsilon_p^2 R_p^2 L}{\varepsilon_L u_i} (1 + K_a)^2 \left(\frac{1}{D_e} + \frac{5}{k_f R_p} \right) + \frac{\tau_o^2}{12} = \sigma^2 + \frac{\tau_o^2}{12}$$

$$\delta_o = \frac{(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \varepsilon_p (1 + K_a)$$

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

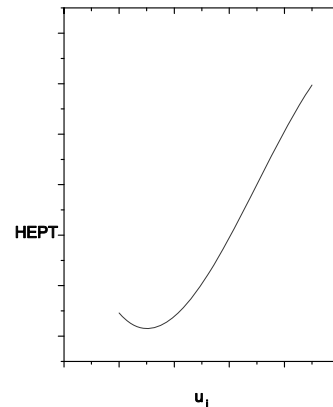
Estimación dinámica de D_e en sistemas inertes

A partir de esta información, se calcula HEPT para cada velocidad intersticial:

$$HEPT = \frac{\sigma^2 \cdot L}{\mu_1^2}$$

$$HEPT = \frac{2D_{ax}}{u_i} + \frac{2}{15} \frac{\varepsilon_L}{(1 - \varepsilon_L)} R_p^2 \left(\frac{1}{1 + \frac{1}{\delta_o}} \right)^2 \left(\frac{1}{D_e} + \frac{5}{k_f R_p} \right) u_i$$

El coeficiente de transmisión externa se puede estimar mediante varias correlaciones. El coeficiente efectivo de difusión interna se estima de la ecuación anterior conocido k_f .



Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Acople Reacción Química – Difusión interna

Modelo de gradiente múltiple: análisis en elementos diferenciales.

Factores a considerar:

- a) Modelo cinético de la etapa química
- b) Forma geométrica de la partícula
- c) Presencia o ausencia de gradientes térmicos (tratamiento no isoterma / isoterma)
- d) Complejidad de la red de reacción: reacción simple, reacciones múltiples.

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Reacción simple isoterma, n=1, geometría laminar



Se considera que el centro de la lámina es el origen de coordenadas (z=0)

Balance Materia A

Entrada = Salida + RQ

$S \cdot N_A|_z = S \cdot N_A|_{z+dz} + r \cdot dW$

$-S \cdot D_e \cdot \frac{dC_A}{dz} \Big|_z = -S \cdot D_e \cdot \frac{dC_A}{dz} \Big|_{z+dz} + k \cdot C_A \cdot dW$



Teniendo en cuenta que:

$\frac{dC_A}{dz} \Big|_{z+dz} = \frac{dC_A}{dz} \Big|_z + \frac{d^2C_A}{dz^2} dz$

$dW = \rho_p \cdot dV = \rho_p \cdot S \cdot dz$

$D_e \cdot \frac{d^2C_A}{dz^2} = k \cdot C_A \cdot \rho_p$

$z = 0 \Rightarrow \frac{dC_A}{dz} = 0$

$z = L \Rightarrow C_A = C_{AS}$

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Reacción simple isoterma, n=1, geometría laminar



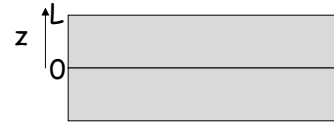
Solución analítica

$$C_A = M_1 \cdot \exp\left(\sqrt{\frac{k \cdot \rho_p}{D_e}} \cdot z\right) + M_2 \cdot \exp\left(-\sqrt{\frac{k \cdot \rho_p}{D_e}} \cdot z\right)$$

Al aplicar las condiciones de contorno:

$$M_1 = M_2 = \frac{C_{AS}}{\exp\left(\sqrt{\frac{k \cdot \rho_p}{D_e}} \cdot L\right) + \exp\left(-\sqrt{\frac{k \cdot \rho_p}{D_e}} \cdot L\right)}$$

$\cosh(x) = e^x + e^{-x}$



Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

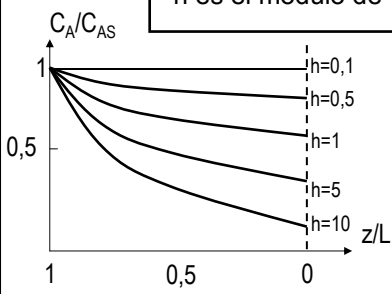
Reacción simple isoterma, n=1, geometría laminar



Sustituyendo y operando:

$$C_A = C_{AS} \cdot \frac{\cosh\left[L \cdot \sqrt{\frac{k \cdot \rho_p}{D_e}} \cdot \frac{z}{L}\right]}{\cosh\left[L \cdot \sqrt{\frac{k \cdot \rho_p}{D_e}}\right]} = C_{AS} \cdot \frac{\cosh\left[h \cdot \frac{z}{L}\right]}{\cosh[h]} \quad \therefore h = L \cdot \sqrt{\frac{k \cdot \rho_p}{D_e}}$$

h es el módulo de Thiele = $\frac{\text{velocidad etapa química}}{\text{velocidad etapa física}}$



$h = \text{cte} \therefore \uparrow z/L \therefore C_A \uparrow$
 $z/L = \text{cte} \therefore \uparrow h \therefore C_A \downarrow$
 $\uparrow h \therefore \uparrow L \quad \uparrow k \quad \downarrow D_e$

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

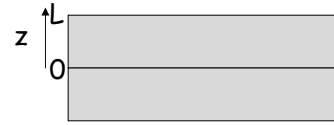
Reacción simple isoterma, $n=1$, geometría laminar



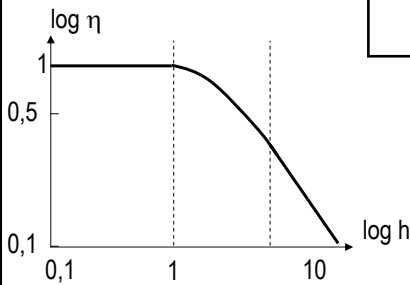
La velocidad local y ponderada en z se puede calcular:

$r = k \cdot C_A(z)$ velocidad local

$$\bar{r} = \frac{1}{V} \cdot \int_0^V r(C_A) dV \rightarrow \bar{r} = D_e \left(\frac{dC_A}{dz} \right)_{z=L} \cdot \frac{S}{W} = D_e \left(\frac{dC_A}{dz} \right)_{z=L} \cdot \frac{S}{\rho_p SL}$$



El factor de efectividad es:



$$\eta = \frac{\bar{r}}{r_s} = \frac{\text{tgh}(h)}{h} = \frac{\text{velocidad media (observada)}}{\text{velocidad máxima (superficie)}}$$

$h \downarrow \downarrow \therefore \text{tgh}(h) \rightarrow h \therefore \eta \rightarrow 1$

$h \uparrow \uparrow \therefore \text{tgh}(h) \rightarrow 1 \therefore \eta \rightarrow 1/h$

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Reacción simple isoterma, $n=1$, geometría esférica



Balance de materia en la coraza esférica:

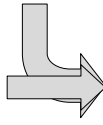
$[E]_{r+dr} - [S]_r = [R.Q.]_{dV}$

$$4\pi(r+dr)^2 \cdot D_e \cdot \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r+dr} - 4\pi r^2 \cdot D_e \cdot \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_r = k \cdot C_A \cdot dW$$

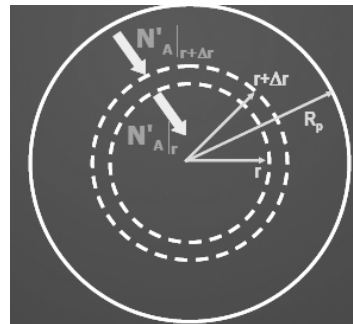
$(r+dr)^2 = r^2 + 2rdr + (dr)^2 \sim r^2 + 2rdr$

$\left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r+dr} = \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_r + \frac{d^2 C_A}{dr^2} \cdot dr$

$dW = \rho_p \cdot dV = \rho_p \cdot 4\pi r^2 dr$



$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} = \frac{k \cdot \rho_p}{D_e} \cdot C_A$$



Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Reacción simple isoterma, n=1, geometría esférica



Ecuación diferencial con condiciones de contorno

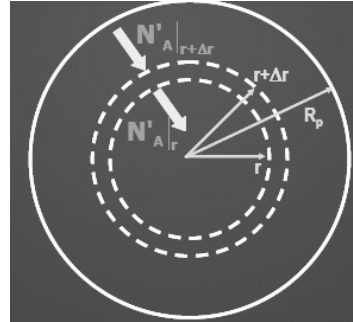
$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} = \frac{k \cdot \rho_p}{D_e} \cdot C_A$$

$$r = 0 \Rightarrow \frac{dC_A}{dr} = 0 \quad r = R \Rightarrow C_A = C_{AI}$$

En este caso, existe una solución analítica:

módulo de Thiele $h = R \sqrt{\frac{k \cdot \rho_p}{D_e}}$

$$C_A = C_{AI} \cdot \left(\frac{\text{senh}\left(h \cdot \frac{r}{R}\right)}{r} \right) / \left(\frac{\text{senh}(h)}{R} \right)$$



Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Reacción simple isoterma, n=1, geometría esférica

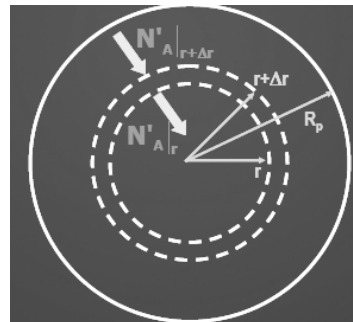


Estimando el factor de efectividad η

$$\eta = \frac{3}{h} \left[\frac{1}{\text{tanh}(h)} - \frac{1}{h} \right] = \frac{3}{h} \left[\text{ctanh}(h) - \frac{1}{h} \right]$$

h bajo $\Rightarrow \eta = 1$

h alto $\Rightarrow \text{tgh}(h) \rightarrow 1 \quad 1/h \rightarrow 0 \Rightarrow \eta = \frac{3}{h}$



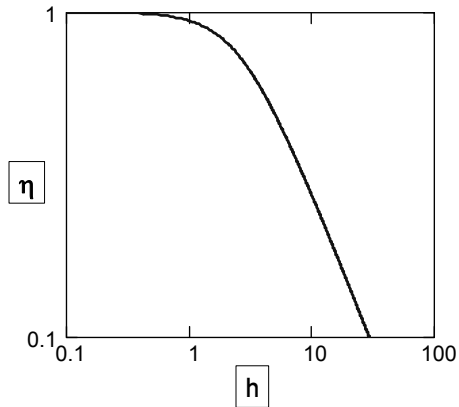
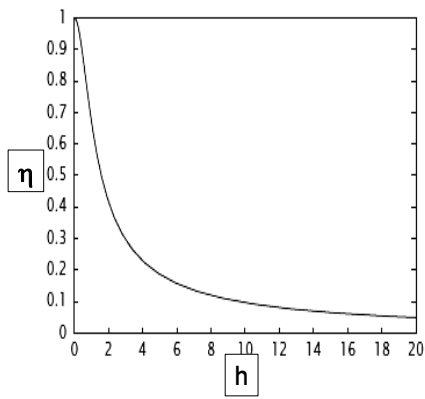
Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Reacción simple isoterma, $n=1$, geometría esférica

La representación en escala lineal del factor de efectividad η frente a h



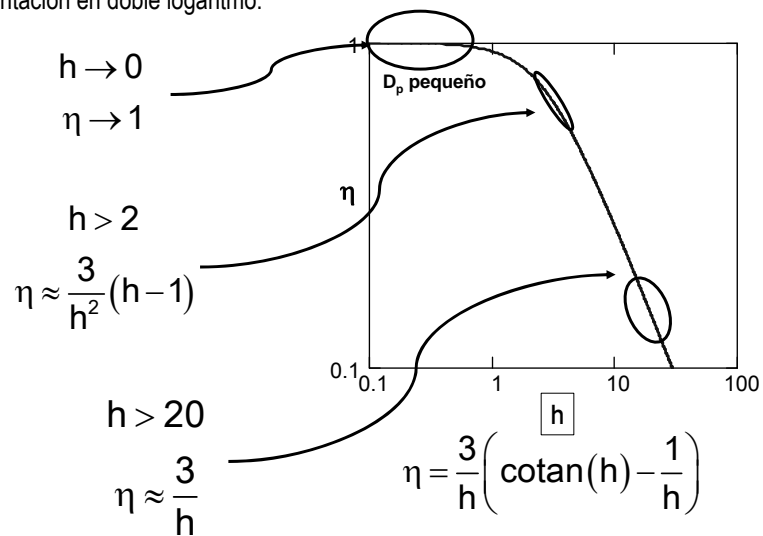
La representación en escala doble logaritmo del factor de efectividad η frente a h



Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Reacción simple isoterma, $n=1$, geometría esférica

En la representación en doble logaritmo:



Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Reacción simple isoterma, $n=1$, geometría cilíndrica



Ecuación diferencial con condiciones de contorno

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dC_A}{dr} = \frac{k \cdot \rho_p}{D_e} \cdot C_A$$

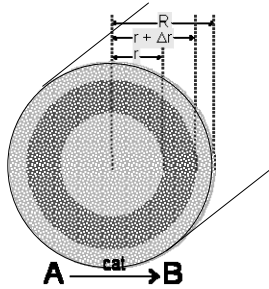
$$r = 0 \Rightarrow \frac{dC_A}{dr} = 0 \quad r = R \Rightarrow C_A = C_{Ai}$$

A partir de esta EDO de 2º orden se puede obtener:

módulo de Thiele $h = R \sqrt{\frac{k \cdot \rho_p}{D_e}}$

$$C_A = C_{Ai} \cdot \left(I_0 \left(h \cdot \frac{r}{R} \right) / I_0(h) \right)$$

$$\eta = 2 \cdot I_1(h) / (h \cdot I_0(h))$$



Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Reacción simple isoterma, $n=1$, tratamiento generalizado $A \rightarrow R \quad r = k \cdot C_A$

Si se define un módulo de Thiele generalizado ϕ como:

$$\phi = \frac{V}{S_{ext}} \sqrt{\frac{k \cdot \rho_p}{D_e}} \Rightarrow \phi = \frac{L}{a} \sqrt{\frac{k \cdot \rho_p}{D_e}}$$

placa $\Rightarrow \frac{V}{S_{ext}} = L \Rightarrow a = 1$

cilindro $\Rightarrow \frac{V}{S_{ext}} = \frac{R}{2} \Rightarrow a = 2$

esfera $\Rightarrow \frac{V}{S_{ext}} = \frac{R}{3} \Rightarrow a = 3$

El cálculo del factor de efectividad para placas y esferas:

$$\eta_{placa} = \frac{\tanh(h)}{h} = \frac{\tanh(\phi)}{\phi}$$

$$\therefore \phi \uparrow \uparrow \Rightarrow \eta_{placa} = \frac{1}{\phi}$$

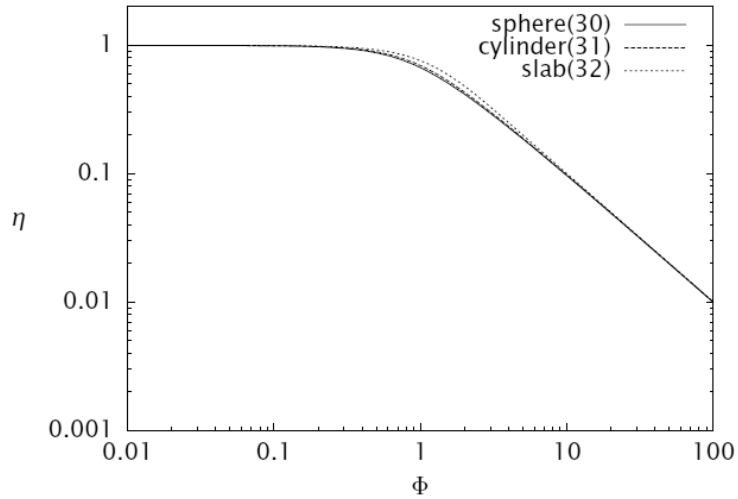
$$\eta_{esfera} = \frac{3}{h} \left[\cotanh(h) - \frac{1}{h} \right] =$$

$$= \frac{1}{\phi} \left[\cotanh(3\phi) - \frac{1}{3\phi} \right] \therefore \phi \uparrow \uparrow \Rightarrow \eta_{esfera} = \frac{1}{\phi}$$

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Reacción simple isoterma, $n=1$, tratamiento generalizado $A \rightarrow R$ $r = k \cdot C_A$

La gráfica muestra un error máximo a valores medios del módulo de Thiele (20%)



Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Reacción simple isoterma, $n \neq 1$

$A \rightarrow R$ $r = k \cdot C_A^n$ Ecuación diferencial con condiciones de contorno

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} + \frac{a-1}{z} \frac{dC_A}{dz} = \frac{k \cdot \rho_p}{D_e} \cdot C_A^n$$

$$z = 0 \Rightarrow \frac{dC_A}{dr} = 0 \quad z = L \Rightarrow C_A = C_{A_i}$$

Solución analítica: $a=1,2,3$ $n=0$ o $n=1$

Solución analítica aproximada $n=2$

Solución numérica n diferente

Método de los elementos finitos en z : gradientes suaves o moderados

Método de la colocación ortogonal directa: gradientes moderados

Método de colocación ortogonal en elementos finitos de z : gradientes muy acusados

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Reacción simple isoterma, $n \neq 1$

Resolución según Pedersen (1963): un módulo de Thiele generalizado Φ

$$\Phi = \frac{V}{S_{\text{ext}}} \frac{r_s \cdot \rho_p}{\sqrt{2}} \left[\int_0^{C_{A1}} D_e \cdot r \cdot \rho_p \cdot dC_A \right]^{-\frac{1}{2}}$$

$$\Phi = \frac{L}{a} \sqrt{\frac{n+1}{2}} \sqrt{\frac{k \cdot \rho_p}{D_e} \cdot C_A^{n-1}} = \sqrt{\frac{n+1}{2}} \cdot \phi = \sqrt{\frac{n+1}{2}} \cdot \frac{h}{a}$$

El balance de materia adimensional con condiciones de contorno es:

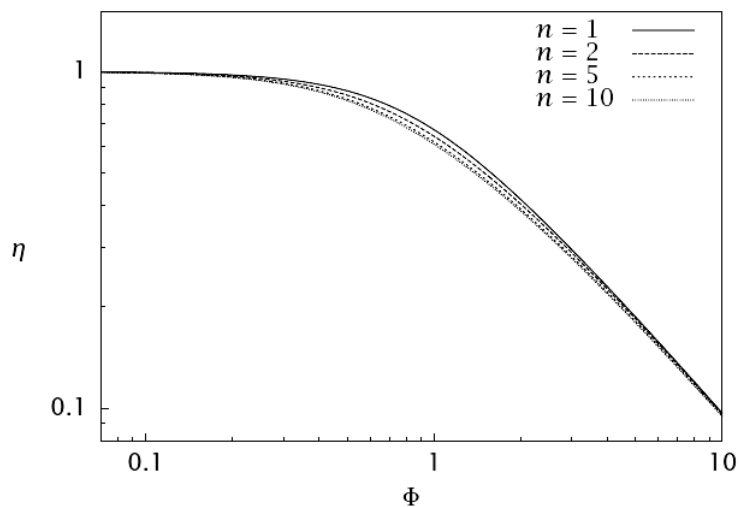
$$\frac{1}{\bar{r}^{a-1}} \frac{d}{d\bar{r}} \left(\bar{r}^{a-1} \frac{d\bar{C}_A}{d\bar{r}} \right) - \frac{2}{n+1} \Phi^2 \bar{C}_A^n = 0$$

$$\bar{r} = 0 \Rightarrow \frac{d\bar{C}_A}{d\bar{r}} = 0 \quad \bar{r} = 1 \Rightarrow \bar{C}_A = a$$

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Reacción simple isoterma, $n \neq 1$

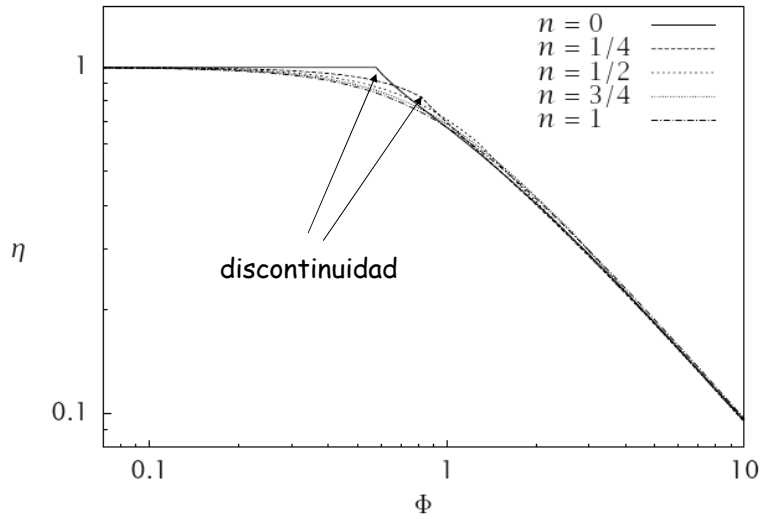
Resolución para esferas para ordenes > 1 usando un módulo de Thiele generalizado Φ



Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Reacción simple isoterma, $n \neq 1$

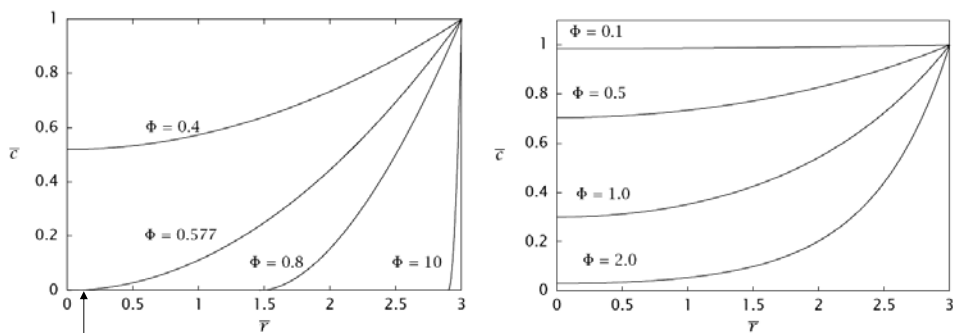
Resolución para esferas para ordenes < 1 usando un módulo de Thiele generalizado Φ



Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Reacción simple isoterma, $n \neq 1$

Perfiles adimensionales de concentración (\bar{c}, \bar{r}) para esferas a ordenes 0 y 1



La concentración de reactivo se hace cero para $n < 1$

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Reacción simple isoterma, cinética LHHW y geometría laminar

Balance de materia con condiciones de contorno

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dz^2} - k \cdot L \cdot \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A} = 0$$

$$z = 0 \Rightarrow \frac{dC_A}{dz} = 0$$

$$z = a \Rightarrow C_A = C_{A_i}$$

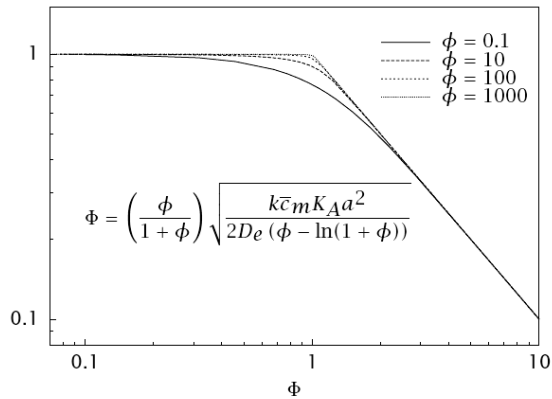
Se define un número de Thiele general

$$\Phi \text{ y un parámetro } \phi = K_A \cdot C_A$$

Si ϕ es bajo, está cerca de orden 1.

Si ϕ es alto, está cerca de orden 0.

Una solución generalizada para el factor de efectividad en una cinética simple LHHW



Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Caso no isoterma: Reacción simple

En el caso de múltiples componentes y reacciones, los balances de materia y energía son:

$$0 = D_j \nabla^2 c_j + R_j, \quad j = 1, 2, \dots, n_s$$

$$0 = \hat{k} \nabla^2 T - \sum_i \Delta H_{Ri} r_i$$

Lo que se reduce en el caso de un componente A y una reacción simple a: $D_A \nabla^2 c_A = r$

$$\hat{k} \nabla^2 T = \Delta H_R r$$

Y en caso de solo considerar cambio a lo largo de una sola dimensión:

Balance de materia

Balance de energía

$$D_e \left[\frac{d^2 C_A}{dz^2} + \frac{a-1}{z} \cdot \frac{dC_A}{dz} \right] = |R_A| \cdot \rho_p; \quad K_e \left[\frac{d^2 T}{dz^2} + \frac{a-1}{z} \cdot \frac{dT}{dz} \right] = -(-\Delta H_R) |R_A| \cdot \rho_p$$

$$z = 0 \Rightarrow \frac{dC_A}{dz} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{dT}{dz} = 0; \quad z = a \Rightarrow C_A = C_{A_i} \quad \text{y} \quad T = T_i$$

Condiciones límite

Tema IX: Transporte Interno en Catálisis Heterogénea

Caso no isotermo: Reacción simple

Análisis aproximado (Damkhöler, 1943)

$$\Delta T_{\max} = (T_0 - T_1)_{\max} = \frac{(-\Delta H_R) D_e \cdot C_{Al}}{K_e} \quad \leftarrow \nabla^2 T = \frac{\Delta H_R D_A}{\hat{k}} \nabla^2 C_A$$

$$\Delta T_{\max} \downarrow \downarrow \Rightarrow \text{isotermo} \quad \Delta T_{\max} > 5^\circ \text{C} \Rightarrow \text{no isotermo}$$

Análisis riguroso (Weisz y Hicks, 1962) para primer orden (n=1)

Se resuelve numéricamente B.M. y B.C. con las condiciones límite, lo que lleva (como en el caso de limitaciones por transporte externo) al uso de ciertos números adimensionales:

El número de Arrhenius, el módulo generalizado de Thiele y el número de Prater.

Número de Arrhenius

$$\gamma = \frac{E}{RT}$$

Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Acople Reacción Química-Transporte interno: caso no isotermo

Existen varios módulos que simplifican la solución y permiten el uso de gráficas:

Factor de efectividad referente a la difusión interna

$$\eta = \frac{\bar{r}(C_A, T)}{r_F(C_{Al}, T_1)} = \frac{\text{velocidad observada}}{\text{velocidad en la superficie o interfase } i}$$

Módulo de Thiele generalizado

$$\phi = \frac{L}{a} \sqrt{\frac{k \cdot \rho_p}{D_e}} = \frac{\text{velocidad máxima de la reacción química}}{\text{velocidad máxima de la difusión interna}}$$

Factor térmico de difusión externa (número de Prater)

$$\beta = \frac{(-\Delta H_R) D_e \cdot C_{Al}}{K_e \cdot T_1} = \frac{\Delta T_{\max}}{T_1} = \frac{\text{máximo gradiente térmico}}{\text{temperatura en la superficie}}$$

Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Acople Reacción Química-Transporte interno: caso no isotermo

Así, la constante cinética se puede expresar en función de la concentración adimensional:

$$k(T) = k \cdot \exp\left(\frac{\gamma \cdot \beta \cdot (1 - \bar{C}_A)}{1 + \beta \cdot (1 - \bar{C}_A)}\right)$$

Lo que se puede sustituir en el balance de materia adimensional (esfera):

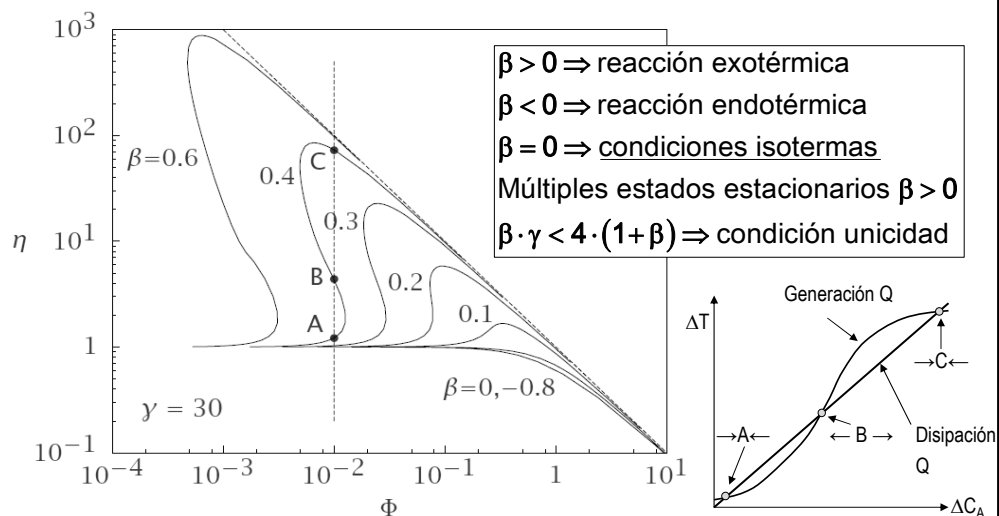
$$D_e \frac{1}{\bar{r}^2} \frac{d}{d\bar{r}} \left(\bar{r}^{-2} \frac{d\bar{C}_A}{d\bar{r}} \right) = \phi^2 \bar{C}_A \exp\left(\frac{\gamma \cdot \beta \cdot (1 - \bar{C}_A)}{1 + \beta \cdot (1 - \bar{C}_A)}\right)$$

$$\bar{r} = 0 \Rightarrow \frac{d\bar{C}_A}{d\bar{r}} = 0 \quad ; \quad \bar{r} = 3 \Rightarrow \bar{C}_A = 1$$

Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Acople Reacción Química-Transporte interno: caso no isotermo

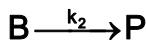
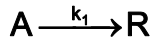
La solución numérica aplicada al cálculo de η lleva a la siguiente gráfica:



Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Acople Reacción Química-Transporte interno: reacciones múltiples en isoterma

Dos reacciones simultáneas de órdenes n_1 y n_2



$$S_{RS}^D = \frac{R_R}{R_P} = \frac{k_1 \cdot C_{AI}^{n_1} \cdot \eta_1}{k_2 \cdot C_{BI}^{n_2} \cdot \eta_2}$$

$$\begin{aligned} \text{Si } k_1 > k_2 &\Rightarrow S_{RS}^{RQ} > S_{RS}^D \\ \text{Si } k_1 < k_2 &\Rightarrow S_{RS}^{RQ} < S_{RS}^D \end{aligned}$$

$$\xrightarrow{\eta_1 \cdot \eta_2 \rightarrow 1} S_{RS}^{RQ} = \frac{k_1 \cdot C_{AS}^{n_1}}{k_2 \cdot C_{BS}^{n_2}}$$

$$\xrightarrow{\eta_1 \cdot \eta_2 \rightarrow 1/\phi} \phi = \sqrt{\frac{n+1}{2}} \cdot \sqrt{\frac{k \cdot \rho}{D_e} C_1^{n-1}} \Rightarrow S_{RS}^D = \sqrt{\frac{n_2+1}{n_1+1}} \cdot \sqrt{\frac{D_{eA}}{D_{eB}}} \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} \cdot \sqrt{\frac{C_{AI}^{n_1-1}}{C_{BI}^{n_2-1}}}$$

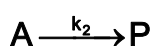
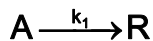
De control R.Q. a control difusional cambian tanto el orden de reacción aparente como la energía de activación aparente (afecta en no isoterma)

$$n \rightarrow (n+1)/2 \quad k_1/k_2 \rightarrow \sqrt{k_1/k_2} \quad E \rightarrow \frac{(E^{RQ} + E^D)}{2} \approx \frac{E^{RQ}}{2}$$

Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Acople Reacción Química-Transporte interno: reacciones múltiples en isoterma

Dos reacciones paralelas de órdenes n_1 y n_2



$$S_{RS}^D = \frac{R_R}{R_P} = \frac{k_1 \cdot C_{AI}^{n_1} \cdot \eta_1}{k_2 \cdot C_{AI}^{n_2} \cdot \eta_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2} \cdot \frac{k_1}{k_2} \cdot C_{AS}^{(n_1-n_2)}$$

$$\xrightarrow{\eta_1 \cdot \eta_2 \rightarrow 1} S_{RS}^{RQ} = \frac{k_1}{k_2} \cdot C_{AS}^{(n_1-n_2)}$$

$$\xrightarrow{\eta_1 \cdot \eta_2 \rightarrow 1/\phi} S_{RS}^D = \sqrt{\frac{n_2+1}{n_1+1}} \cdot \sqrt{\frac{D_{eA}}{D_{eB}}} \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} \cdot \sqrt{C_{AS}^{(n_1-n_2)}}$$

De control R.Q. a control difusional cambian tanto el orden de reacción aparente como la energía de activación aparente (igual tendencia que la diferencia de órdenes de reacción)

$$n \rightarrow (n+1)/2 \quad (n_1 - n_2) \rightarrow (n_1 - n_2)/2 \quad k_1/k_2 \rightarrow \sqrt{k_1/k_2}$$

Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Acople Reacción Química-Transporte interno: reacciones múltiples en isoterma

Dos reacciones consecutivas de órdenes n_1 y n_2 iguales a 1



$$S_{RA}^{RQ} = \frac{R_R}{-R_A} = 1 - \frac{k_2 \cdot C_{RS}}{k_1 \cdot C_{AS}} \quad S_{RS}^D = 1 - \frac{\eta_2 \cdot k_2 \cdot C_{RS}}{\eta_1 \cdot k_1 \cdot C_{AS}} \approx 1 - \frac{\phi_1 \cdot k_2 \cdot C_{RS}}{\phi_2 \cdot k_1 \cdot C_{AS}}$$

$$\text{Si } D_{eA} \approx D_{eB} \Rightarrow S_{RS}^D = 1 - \sqrt{\frac{k_2}{k_1}} \cdot \frac{C_{RS}}{C_{AS}}$$

$$\begin{aligned} \text{Si } k_1 < k_2 &\Rightarrow S_{RA}^{RQ} < S_{RA}^D \\ \text{Si } k_1 > k_2 &\Rightarrow S_{RA}^{RQ} > S_{RA}^D \end{aligned}$$

De control R.Q. a control difusional cambia la selectividad dependiendo de k_1 y k_2 .

En general

- Tantos balances de materia como componentes clave
- Solucionar un balance de materia en función de z . En no isoterma: balances calor ponderados.
- Sustituir en los demás y resolver

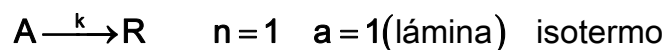
Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Acople Reacción Química-Transporte interno-Transporte externo

Dos posibilidades

- Resolver por separado: factor de efectividad externo, factor de efectividad interno.
- Resolver en conjunto: factor de efectividad global. Número de Biot de materia.

Para un caso sencillo:



$$D_e \frac{d^2 C_A}{dz^2} = k \cdot \rho_p \cdot C_A \quad \text{Balance de materia}$$

$$z=0 \Rightarrow \frac{dC_A}{dz} = 0$$

$$z=L \Rightarrow D_e \left. \frac{dC_A}{dz} \right|_{z=L} = k_c (C_{AF} - C_{AI})$$

Condiciones límite
tipo Dirichlet

Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Acople Reacción Química-Transporte interno-Transporte externo

Solución:

$$C_A = C_{AF} \frac{\cosh\left(\phi \frac{z}{L}\right)}{\cosh(\phi) + \frac{D_e \cdot \phi}{L \cdot K_c} \sinh(\phi)}$$

$$\eta_G = \frac{\text{velocidad observada}}{\text{velocidad condiciones en el fluido (F)}} = \frac{\tanh(\phi)}{\phi \left\{ 1 + \frac{D_e \cdot \phi}{L \cdot K_c} \tanh(\phi) \right\}}$$

$$\eta_G = \frac{\eta}{\phi \left\{ 1 + \frac{D_e \cdot \phi}{L \cdot K_c} \tanh(\phi) \right\}} = \frac{\eta}{\phi \left\{ 1 + \frac{\phi}{Bi_M} \tanh(\phi) \right\}}$$

Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Acople Reacción Química-Transporte interno-Transporte externo

Linealizando mediante dobles inversas:

$$\frac{1}{\eta_G} = \frac{1}{\eta} + \frac{\phi \tanh(\phi)}{Bi_M \eta} = \frac{1}{\eta} + \frac{\phi \eta \cdot \phi}{Bi_M \eta} = \frac{1}{\eta} + \frac{\phi^2}{Bi_M} \quad Bi_M = \frac{L \cdot K_c}{D_e} \approx Sh^*$$

Hay algunos casos límite:

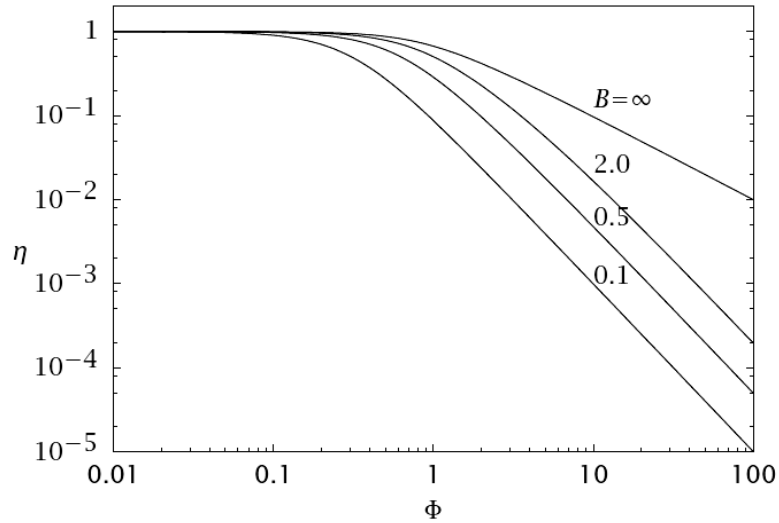
$$Bi_M \rightarrow \infty \Rightarrow \frac{1}{\eta_G} = \frac{1}{\eta} \therefore \eta_G = \eta$$

$$\phi \uparrow \uparrow \Rightarrow \frac{1}{\eta_G} = \frac{1}{\eta} + \frac{\phi^2}{Bi_M} = \phi + \frac{\phi^2}{Bi_M} \approx \frac{\phi^2}{Bi_M}$$

Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Acople Reacción Química-Transporte interno-Transporte externo

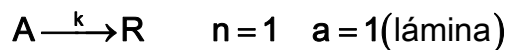
Para el caso isotermo, orden 1 y partícula esférica, con el Biot de materia de parámetro:



Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Acople Reacción Química-Transporte interno-Transporte externo

Para un caso sencillo, en el caso de que no haya isotermicidad:



$$D_e \frac{d^2 C_A}{dz^2} = k \cdot \rho_p \cdot C_A \quad \text{Balance de materia}$$

$$-K_e \frac{d^2 T}{dz^2} = (-\Delta H_R) k \cdot \rho_p \cdot C_A \quad \text{Balance de calor}$$

$$z=0 \Rightarrow \frac{dC_A}{dz} = \frac{dT}{dz} = 0$$

$$z=L \Rightarrow D_e \left. \frac{dC_A}{dz} \right|_{z=L} = k_C (C_{AF} - C_{AI})$$

$$z=L \Rightarrow K_e \left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=L} = h(T_F - T_I)$$

Condiciones límite tipo Dirichlet

Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Falseamiento de los Parámetros Cinéticos

Determinación de un Modelo Cinético

$$r_{ob} \cdot C_{AF} \cdot T_F$$

$$r_{ob} = \eta \cdot k \cdot C_{Al}^n \cdot \rho_p$$

$$r_{ob} \propto C_{Al}^{n \cdot \frac{n-1}{2}} = C_{Al}^{\frac{n+1}{2}}$$

$$\eta \rightarrow \frac{1}{\phi} = \frac{1}{\frac{L}{a} \sqrt{\frac{k \cdot \rho_p}{D_e} \cdot C_{Al}^{n-1} \cdot \frac{n+1}{2}}}$$

$$r_{ob} \propto \sqrt{D_e} \cdot k = \sqrt{A \cdot \exp\left(-\frac{E_D + E}{RT}\right)} \propto \exp\left(-\frac{E}{2RT}\right)$$

Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Determinación experimental del factor de efectividad (η)

Necesidad

- Diseñar un reactor.
- Comprobar la validez de los parámetros cinéticos

Casos

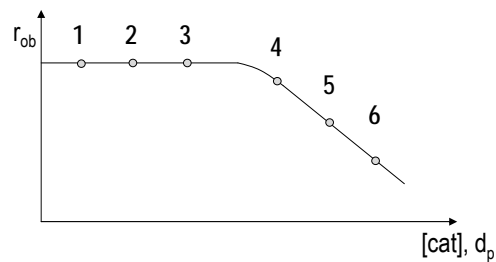
- Varios datos de velocidad observada (r_{ob})
- Dos datos de velocidad observada
- Un dato de velocidad observada

Varios datos

$$r_{ob1} = r_{ob2} = r_{ob3} \Rightarrow \eta_1 r = \eta_2 r = \eta_3 r \Rightarrow \eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = 1$$

$$r_{ob5} = \eta_5 r \therefore \eta_5 = \frac{r_{ob5}}{r} = \frac{r_{ob5}}{r_{ob1}}$$

$$r \propto k \propto k_{cat} C_{cat}$$



Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Determinación experimental del factor de efectividad (η)

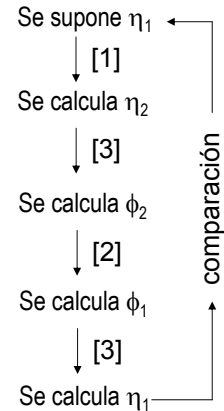
Dos datos

$$r_{ob1} - L_1; r_{ob1} - L_1 \Rightarrow r_{ob1} = r_{ob2} \Rightarrow \eta_1 = \eta_2 = 1$$

$$r_{ob1} = \eta_1 r \therefore r_{ob2} = \eta_2 r \rightarrow \frac{r_{ob1}}{r_{ob2}} = \frac{\eta_1}{\eta_2} \quad [1]$$

$$\phi = L \sqrt{\frac{n+1}{2} \sqrt{\frac{k \cdot \rho_p \cdot C_{Al}^{n-1}}{D_e}}} \rightarrow \frac{\phi_1}{\phi_2} = \frac{L_1}{L_2} \quad [2]$$

Relación $\eta \leftrightarrow \phi$ [3]



Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Determinación experimental del factor de efectividad (η)

Un dato

-Bastante común en la práctica industrial (se usa el catalizador tal como viene)

-Dos posibilidades:

- a) Se conoce k, n y se estima D_e → se calcula ϕ → se calcula η
- b) No se conoce el modelo cinético → se calcula el módulo de Weisz (ϕ observable)

$$n = 1 \therefore r_{ob} = \eta \cdot k \cdot \rho_p \cdot C_{Al}$$

$$\phi = L \sqrt{\frac{k \cdot \rho_p}{D_e}} \rightarrow k \cdot \rho_p = \frac{\phi^2 D_e}{L^2} \rightarrow r_{ob} = \eta \cdot \frac{\phi^2 D_e}{L^2} \cdot C_{Al}$$

$$We = \eta \cdot \phi^2 = \frac{r_{ob} \cdot L^2}{D_e \cdot C_{Al}}$$

Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Determinación experimental del factor de efectividad (η)

Un dato

-Bastante común en la práctica industrial (se usa el catalizador tal como viene)

-Dos posibilidades:

- a) Se conoce k, n y se estima D_e → se calcula ϕ → se calcula η
- b) No se conoce el modelo cinético → se calcula el módulo de Weisz (ϕ observable)

$$n = 1 : r_{ob} = \eta \cdot k \cdot \rho_p \cdot C_{Al}$$

$$\phi = L \sqrt{\frac{k \cdot \rho_p}{D_e}} \rightarrow k \cdot \rho_p = \frac{\phi^2 D_e}{L^2} \rightarrow r_{ob} = \eta \cdot \frac{\phi^2 D_e}{L^2} \cdot C_{Al}$$

$$We = \eta \cdot \phi^2 = \frac{r_{ob} \cdot L^2}{D_e \cdot C_{Al}} \quad \text{orden 1}$$

$$We = \frac{n+1}{2} \frac{r_{ob} \cdot L^2}{D_e \cdot C_{Al}} \quad \text{orden n}$$

Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Determinación experimental del factor de efectividad (η)

Una gráfica en función de observables (Froment & Bischoff, 1979)

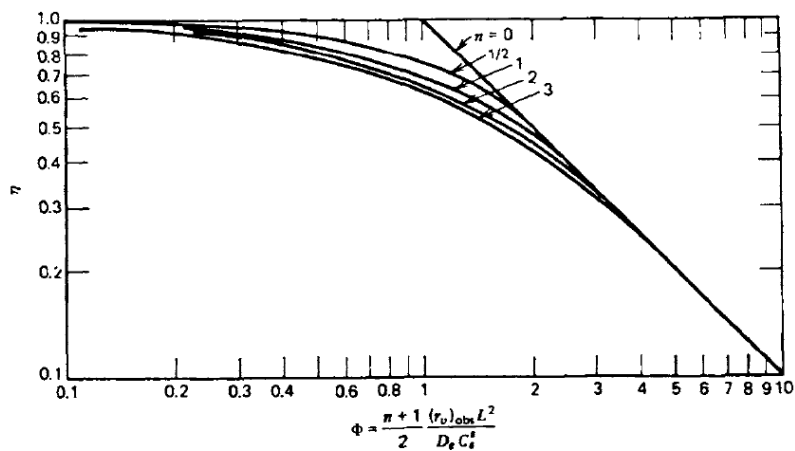


Figure 3.6.c-1 Effectiveness factor plot in terms of observable modulus.