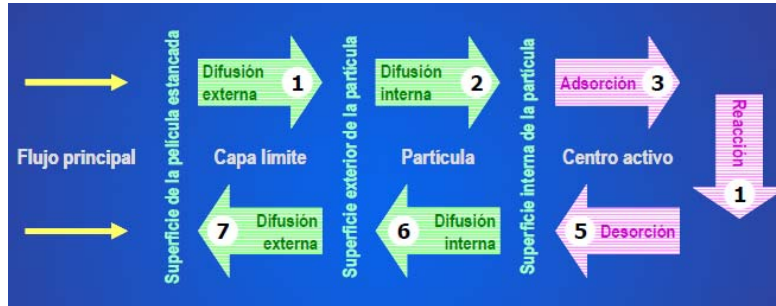


Tema IX: Transporte externo en Catálisis Heterogénea

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 Externo en Catálisis Heterogénea

Fenómenos de transporte (TM y TC) externos e internos

$$\Delta C = f(\text{velocidad T.M. y R.Q.}) \longrightarrow \begin{aligned} C_{AF} - C_{AI} > 0 &\Rightarrow A = \text{reactivo} \\ C_{PF} - C_{PI} < 0 &\Rightarrow P = \text{producto} \end{aligned}$$

$$\Delta T = f(\text{velocidad T.C. y R.Q. } -\Delta H_R \text{ y } r) \longrightarrow \begin{aligned} T_F - T_I > 0 &\Rightarrow \text{R.Q. Endotérmica} \\ T_F - T_I < 0 &\Rightarrow \text{R.Q. Exotérmica} \end{aligned}$$

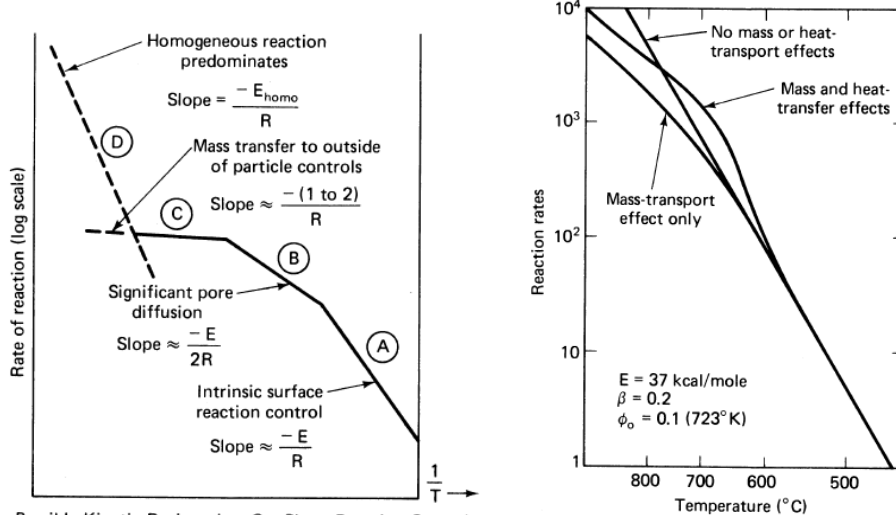
$$r = f(C_i, T_i) \Rightarrow \text{velocidad T.C., T.M., modelo cinético, calor de reacción}$$

Importancia: Modelo cinético aparente/real  
Diseño del reactor

Descripción: Acople Difusión Externa-otros: en serie  
Modelo de gradiente máximo.

## Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

### Efectos observables: la temperatura y la velocidad



(a) Possible Kinetic Regimes in a Gas-Phase Reaction Occurring on a Porous Solid Catalyst

(b) Modification of the Arrhenius Plot of Activity Due to Mass-Transport Effect, and Due to Both Mass and Heat-Transport Effect

## Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

### Transferencia de materia

En términos generales:

$$N_A = k_C (C_{AF} - C_{AI}) = k_g (P_{AF} - P_{AI}) = k_g' (y_{AF} - y_{AI})$$

$$\therefore N_A \left[ \text{mol}/(\text{m}^2\text{s}) \right]; k_C \left[ \text{m}/\text{s} \right];$$

$$k_g \left[ \text{mol}/(\text{N}\cdot\text{s}) \right]; k_g' \left[ \text{mol}/(\text{m}^2\text{s}) \right]$$

Considerando transporte molecular a través de la capa límite (contradifusión):

$$N_A = -D \frac{dC_A}{dz} \rightarrow \int_0^z N_A dz = - \int_{C_{AF}}^{C_{AI}} D \cdot dC_A$$

$$N_A = \frac{D}{z} (C_{AF} - C_{AI}) = k_C (C_{AF} - C_{AI})$$

## Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

### Estimación de $k_c$

El flujo molar depende de:  $N_A = f(\Delta C, u, \rho, \mu, D, d_{\text{part}})$

En general:  $Sh = f(Re, Sc)$

$$\left. \begin{aligned} Sh(\text{Sherwood}) &= k_c d_{\text{part}} / D \\ Re(\text{Reynolds}) &= u \rho d_{\text{part}} / \mu \\ Sc(\text{Schmidt}) &= \mu / (\rho D) \end{aligned} \right\} \text{Correlaciones}$$

Hay otros números adimensionales posibles:

$$St_m = Sh / (Re \cdot Sc) = k_c / u = k_c \cdot \rho / G$$

$$St_m = f_2(Re, Sc) = Sc^{-2/3} f_3(Re)$$

$$J_D = Sh / (Re \cdot Sc) \cdot Sc^{2/3} = f_3(Re)$$

## Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

### Estimación de $k_c$

De forma más general:

Reynolds para convección forzada

Grashof para convección natural (Re bajo, poco común)

$$Sh = \frac{k_c d}{D_{AB}} = f(Re, Sc) \text{ o } g(Gr, Sc)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \therefore d = \text{diámetro tubería}$$

$$Re = \frac{v D \rho}{\mu}$$

$$Gr_{AB} = \frac{\rho^2 L^3 g \xi_A \Delta \rho_A}{\mu^2}$$

Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Estimación de  $k_c$

Sistema	Correlación	Validez
Flujo de gases sobre partículas esféricas	$Sh = 2 + 0,552 \cdot Re^{0,53} \cdot Sc^{1/3}$	$0,6 < Sc < 2,7$ $1 < Re < 48000$
Flujo de líquidos sobre partículas esféricas	$Sh = 2 + 0,95 \cdot Re^{0,50} \cdot Sc^{1/3}$	$2 < Re < 2.000$
Flujo de gases en lechos fijos	$Re < 190 \Rightarrow J_D = 1,66 \cdot Re^{-0,51}$ $Re > 190 \Rightarrow J_D = 0,98 \cdot Re^{-0,41}$	$\epsilon_L = 0,37$
Flujo de líquidos en lechos fijos	$Sh = \frac{1,09}{\epsilon_L} \cdot Re^{1/3} \cdot Sc^{1/3}$	$165 < Sc < 70.600$ $0,0016 < Re < 55$
Flujo de líquidos en lechos fluidizados	$Sh = \frac{1,11}{\epsilon_L} \cdot Re^{0,28} \cdot Sc^{1/3}$	$10 < Re < 4000$
Flujo de gases en lechos fluidizados	$Sh = \frac{0,455}{\epsilon_L} \cdot Re^{0,513} \cdot Sc^{1/3}$	$10 < Re < 4000$

Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Estimación de  $k_c$

Existe relación transf.materia-trans.calor-fluidodinámica:

$$J_D \propto J_H \alpha f / 2$$

Las relaciones entre fenómenos de transporte dependen de:

1. Contacto fluido-sólido: tipo de sistema y disposición de las partículas o de la estructura.
2. Fluido: Gas o líquido.
3. Habitualmente, las correlaciones se desarrollan para régimen turbulento, pocas para laminar.

	Transferencia materia	Transmisión calor
Flujo general	$W_{Ar} = k_c (C_{Ab} - C_{As})$	$q_r = h(T_0 - T_s)$
Difusión unidimensional	$W_{Az} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz}$	$q_z = -k_t \frac{dT}{dz}$

## Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

### Estimación de h

En transmisión de calor hay que considerar los siguientes números adimensionales:

$$\text{Nu (Nusselt)} = \frac{h \cdot d_{\text{part}}}{k_t}$$

$$\text{Re (Reynolds)} = \frac{u \cdot \rho \cdot d_{\text{part}}}{\mu} \quad \text{Pr (Prandtl)} = \frac{C_p \cdot \mu}{k_t}$$

$$\text{St}_H = f'(Re, Pr) = \frac{\text{Nu}}{\text{Re} \cdot \text{Pr}} = \frac{h}{G \cdot c_p} = \text{Pr}^{-2/3} \cdot f''(Re)$$

$$\text{J}_H = \frac{\text{Nu}}{\text{Re} \cdot \text{Pr}} \text{Pr}^{2/3} = f''(Re) \therefore \text{J}_D = \text{J}_H \cdot 0,7 - 1$$

## Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

### Estimación de h en lechos fijos

Algunas correlaciones de Wakao et al. Chem. Eng. Sci. 34, 325 (1979)

$$30 \leq \text{Re} < 10^5 \quad \varepsilon_L \cdot \text{J}_H = 0,395 \cdot \text{Re}^{-0,36}$$

$$2 \leq \text{Re} < 30 \quad \varepsilon_L \cdot \text{J}_H = 0,725 \cdot \text{Re}^{-0,53}$$

La analogía T.Materia-T.calor se puede apreciar en correlaciones generales (Wakao):

$$15 \leq \text{Re} < 8500 \quad \text{Nu} = 2 + 1,1 \cdot \text{Pr}^{1/3} \cdot \text{Re}^{0,6}$$

$$3 \leq \text{Re} < 10000 \quad \text{Sh} = 2 + 1,1 \cdot \text{Sc}^{1/3} \cdot \text{Re}^{0,6}$$

## Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

### Estimación de $h$ y $k_c$ en lechos fijos

También otras correlaciones valen para regímenes de flujo diversos:

$$Nu = 2 + 0.6 Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad (\text{Ranz y Marshall, 1952})$$

Fluido estanco  $\swarrow$   $\searrow$  alto Re con la capa límite laminar

$$Nu = 2$$
$$Nu = 0.6 Re^{1/2} Pr^{1/3}$$
$$Sh = 2 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (\text{Frössling, 1938})$$

$k_c$  y  $h$  aumentan mucho a velocidades elevadas.

## Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

### Estimación de $h$ y $k_c$ : analogía entre TM y TC

La relación existente entre el gradiente de T y el de concentraciones:

$$(T_i - T) = \frac{k_c}{h} (-\Delta H_R) (C_A - C_{AS})$$

Sustituyendo  $h$  y  $k_c$  en función de correlaciones:

$$(T_i - T) = \left[ \frac{J_D}{J_H} \left( \frac{Pr}{Sc} \right)^{2/3} \right] \left[ \frac{(-\Delta H_R)}{Mc_p} \right] \left[ \frac{(C_A - C_{AS})}{C_{AF}} \right]$$

## Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

### Acople Reacción Química-Transporte en la interfase

Fenómenos en serie: primero TM – segundo RO

$$r = \frac{R_A}{\nu_A} \xrightarrow{\nu_A = -1} r = -R_A = N_A \cdot a_m$$

$$a_m = \frac{\text{Superficie externa}}{(\text{masa}) \text{ volumen}}$$

$$r = f(C_{AI}, T_I)$$

$$r = N_A \cdot a_m = k_c \cdot a_m \cdot (C_{AF} - C_{AI})$$

$$f(C_{AI}, T_I) = k_c \cdot a_m \cdot (C_{AF} - C_{AI}) \quad (1)$$

## Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

### Acople Reacción Química-Transporte en la interfase

Fenómenos en serie: primero TM – segundo RO

$$\left. \begin{aligned} Q &= (-\Delta H_R) \cdot r \\ Q &= q \cdot a_m = h \cdot a_m \cdot (T_I - T_F) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &(-\Delta H_R) \cdot r = h \cdot a_m \cdot (T_I - T_F) \\ &\text{Endotérmica} \therefore (< 0) = (< 0) \\ &\text{Exotérmica} \therefore (> 0) = (> 0) \end{aligned}$$

$$(-\Delta H_R) \cdot k_c \cdot a_m \cdot (C_{AF} - C_{AI}) = h \cdot a_m \cdot (T_I - T_F) \quad (2)$$

Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Acople Reacción Química-Transporte en la interfase: caso isoterma

Para una reacción elemental sencilla y orden 1:

$$\left. \begin{array}{l} A \rightarrow R \quad n=1 \\ r = k \cdot C_{Al} \\ r = k_c \cdot a_m \cdot (C_{AF} - C_{Al}) \end{array} \right\} C_{Al} = \frac{k_c \cdot a_m}{k + k_c \cdot a_m} \cdot C_{AF}$$

$$r = k \cdot C_{Al} = k \cdot \frac{k_c \cdot a_m}{k + k_c \cdot a_m} \cdot C_{AF} = k_{ef} \cdot C_{AF}$$

Hay una asociación en serie de Procesos Lineales:

$$\frac{1}{k_{ef}} = \frac{1}{k_c \cdot a_m} + \frac{1}{k}$$

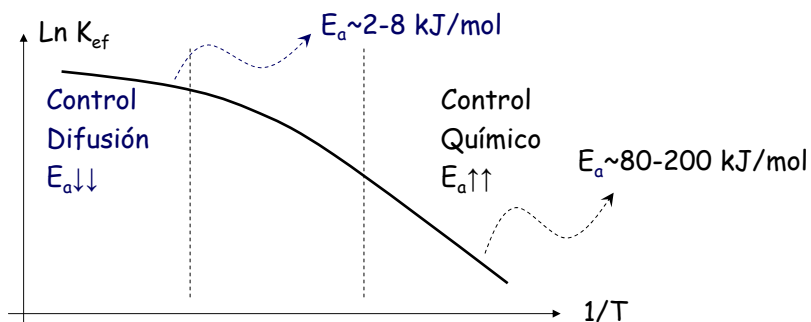
Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Acople Reacción Química-Transporte en la interfase: caso isoterma

En los casos extremos:

$$k_c \cdot a_m \gg k \therefore k_{ef} \equiv k \therefore r = k \cdot C_{AF} \quad C_{AF} \approx C_{Al}$$

$$k_c \cdot a_m \ll k \therefore k_{ef} \equiv k_c \cdot a_m \therefore r = k_c \cdot a_m \quad C_{Al} \approx 0$$





Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Acople Reacción Química-Transporte en la interfase: caso isoterma

Para una reacción elemental sencilla y orden n:

$$\left. \begin{array}{l} A \rightarrow R \text{ orden } n \\ r = k \cdot C_{Al}^n \\ r = k_c \cdot a_m \cdot (C_{AF} - C_{Al}) \end{array} \right\} C_{Al} = \frac{k_c \cdot a_m \cdot C_{AF} - r}{k_c \cdot a_m}$$

$$r = k \cdot \left( \frac{k_c \cdot a_m \cdot C_{AF} - r}{k + k_c \cdot a_m} \right)^n \Rightarrow C_{Al} \text{ no es eliminable}$$

En los extremos:

$$k_c \cdot a_m \gg k \therefore \alpha = (k_c \cdot a_m) / K \rightarrow \infty \quad C_{AF} \approx C_{Al}$$

$$k_c \cdot a_m \ll k \therefore \alpha = (k_c \cdot a_m) / K \rightarrow 0 \quad C_{Al} \rightarrow 0$$

Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Acople Reacción Química-Transporte en la interfase: caso isoterma

Para una reacción elemental sencilla y un modelo hiperbólico sencillo:

$$\left. \begin{array}{l} A \rightarrow R \text{ orden } n \\ r = \frac{k \cdot C_{Al}^n}{1 + K_A \cdot C_{Al}} \\ r = k_c \cdot a_m \cdot (C_{AF} - C_{Al}) \end{array} \right\} \frac{k \cdot C_{Al}^n}{1 + K_A \cdot C_{Al}} = k_c \cdot a_m \cdot (C_{AF} - C_{Al})$$

$C_{Al}$  no se puede despejar

En los extremos:

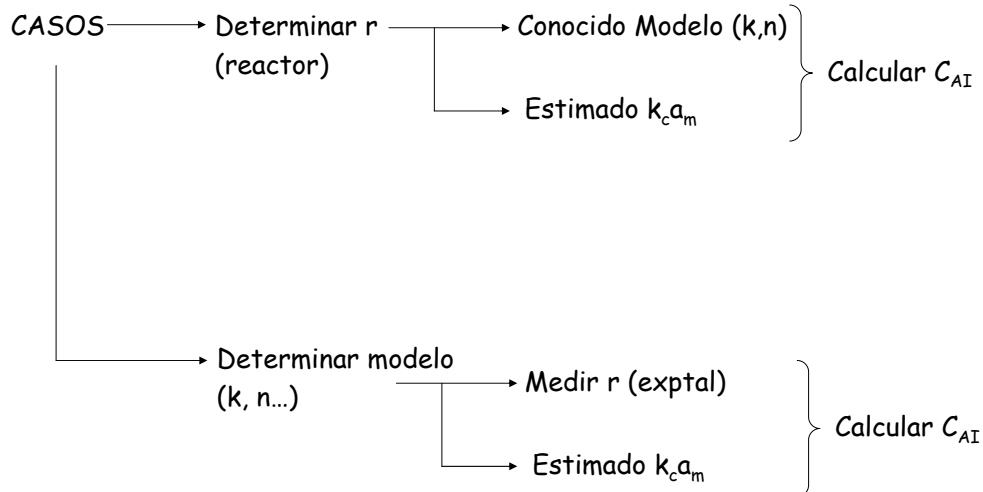
$$k_c \cdot a_m \gg k \Rightarrow \text{controla la reacción química}$$

$$k_c \cdot a_m \ll k \Rightarrow \text{controla la transferencia de materia}$$

Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Acople Reacción Química-Transporte en la interfase: caso isoterma

Se pueden hacer dos aproximaciones:



Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Acople Reacción Química-Transporte en la interfase: caso isoterma-multicomponentes

Se estima  $k_{c_j}$  para cada componente  $\Rightarrow$  Calcular  $D_{jB}$  para cada componente  $j$

$$N_j = - \sum_{k=1}^{N-1} C_t D_{jk} \nabla y_k - y_j \sum_{k=1}^N N_k \quad , \quad j=1,2,\dots,N-1$$

Usando una difusividad binaria media:

$$N_j = -C_t D_{jm} \nabla y_j - y_j \sum_{k=1}^N N_k$$

$$-C_t \nabla y_j = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \frac{1}{D_{jk}} (y_k N_j - y_j N_k) \quad \longrightarrow \quad \text{Gases ideales}$$

Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Acople Reacción Química-Transporte en la interfase: caso no isoterma

Para una reacción sencilla  $A \rightarrow R$ , con una temperatura de superficie  $T_i$



$$r = k \cdot C_{AI}^n$$

$$r = k_c \cdot a_m \cdot (C_{AF} - C_{AI}) \rightarrow C_{AI} = C_{AF} - \frac{r}{k_c \cdot a_m}$$

$$(-\Delta H_R)r = h \cdot a_m \cdot (T_i - T_F) \rightarrow T_i = T_F + \frac{r \cdot (-\Delta H_R)}{h \cdot a_m}$$

Las constantes cinéticas en el fluido (F) y en la superficie o interfase (I) se relacionan:

$$\frac{k_i}{k_F} = \frac{k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT_i}}}{k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT_F}}} = e^{-\left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_F}\right)\right]} = e^{-\left[\frac{E(T_F - T_i)}{RT_i T_F}\right]}$$

Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Acople Reacción Química-Transporte en la interfase: caso no isoterma

Si la velocidad se pone en función de magnitudes observables y calculables:

$$r = k \cdot C_{AI}^n$$

$$r = k_F \cdot \exp \left\{ \frac{E}{RT_F} \cdot \frac{1}{T_F + \frac{r \cdot (-\Delta H_R)}{h \cdot a_m}} \cdot \left[ \frac{r \cdot (-\Delta H_R)}{h \cdot a_m} \right] \right\} \cdot \left[ C_{AF} - \frac{r}{k_c \cdot a_m} \right]^n$$

La cual es una ecuación implícita en  $r$ .

## Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

### Acople Reacción Química-Transporte en la interfase: caso no isoterma

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

Factor de efectividad referente a la difusión externa

$$\eta_x = \frac{r(C_{AI}, T_I)}{r_F(C_{AF}, T_F)} = \frac{\text{velocidad observada}}{\text{velocidad máxima}}$$

Módulo de la difusión externa (2º número de Damköhler)

$$\phi_{\text{ext}} = \frac{k \cdot C_{AF}^n}{k_c \cdot a_m \cdot C_{AF}} = \frac{\text{velocidad máxima de la reacción química}}{\text{velocidad máxima de la difusión externa}}$$

Factor térmico de difusión externa (número de Prater)

$$\Omega = \frac{(-\Delta H_R) k_c \cdot C_{AF}^n}{h \cdot T_F} = \frac{\Delta T_{\text{max}}}{T_F} = \frac{\text{máximo gradiente térmico}}{\text{temperatura en el fluido}}$$

## Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

### Acople Reacción Química-Transporte en la interfase: caso no isoterma

Módulo de Arrhenius

$$\varepsilon = \frac{E_a}{RT_F}$$

Una expresión de la efectividad en función de los módulos es:

$$\eta_x = (1 - \eta_x \cdot \phi_{\text{ext}})^n \cdot \exp\left(\varepsilon - \frac{\eta_x \cdot \phi_{\text{ext}} \cdot \Omega}{1 + \eta_x \cdot \phi_{\text{ext}} \cdot \Omega}\right)$$

Dicha expresión se simplifica mucho para orden 1 y una situación isoterma:

$$\eta_x = \frac{1}{1 + \phi_{\text{ext}}}$$

Tema IX: Transporte Externo en Catálisis Heterogénea

Acople Reacción Química-Transporte en la interfase: caso no isoterma

Una gráfica típica sería (para  $\epsilon=20$ ):

