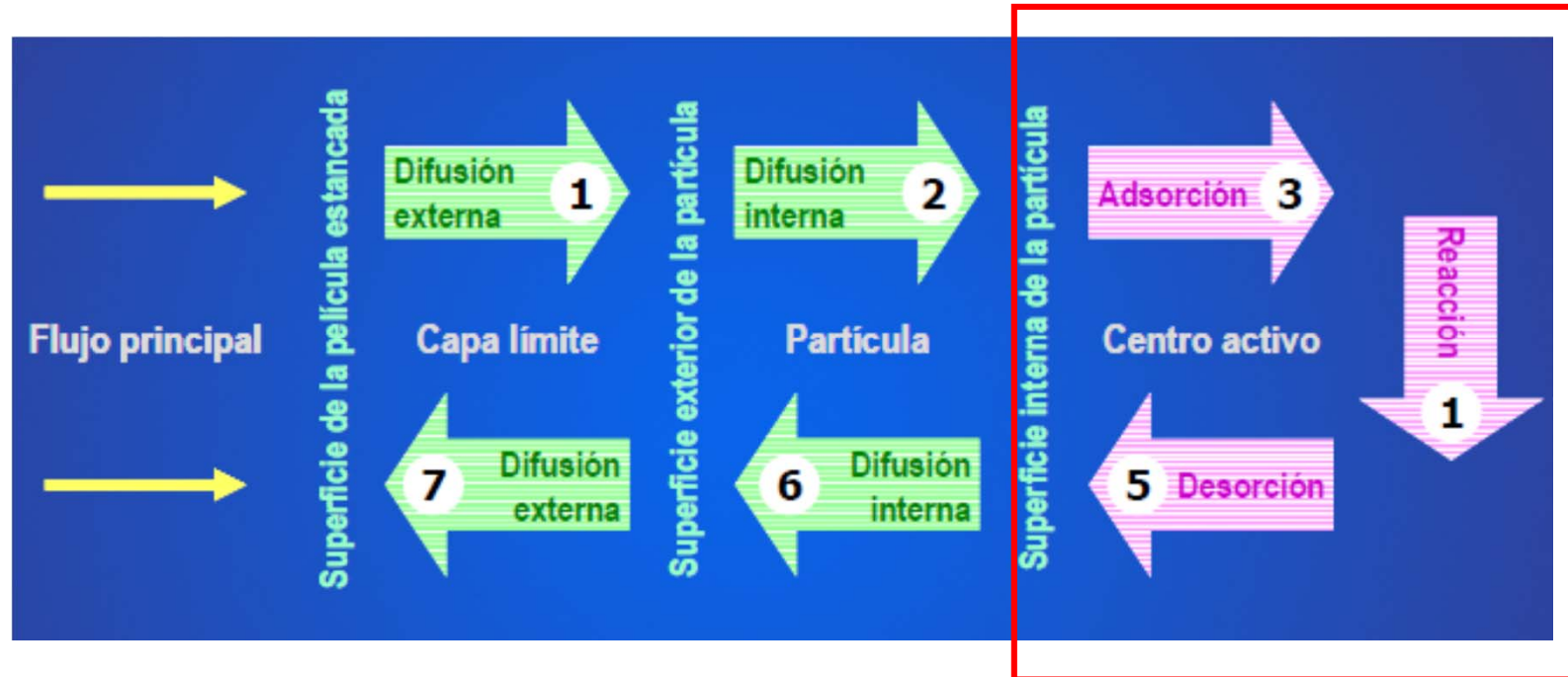


# Tema IX: Transporte externo en Catálisis Heterogénea

## Fenómenos de transporte asociados a la reacción química



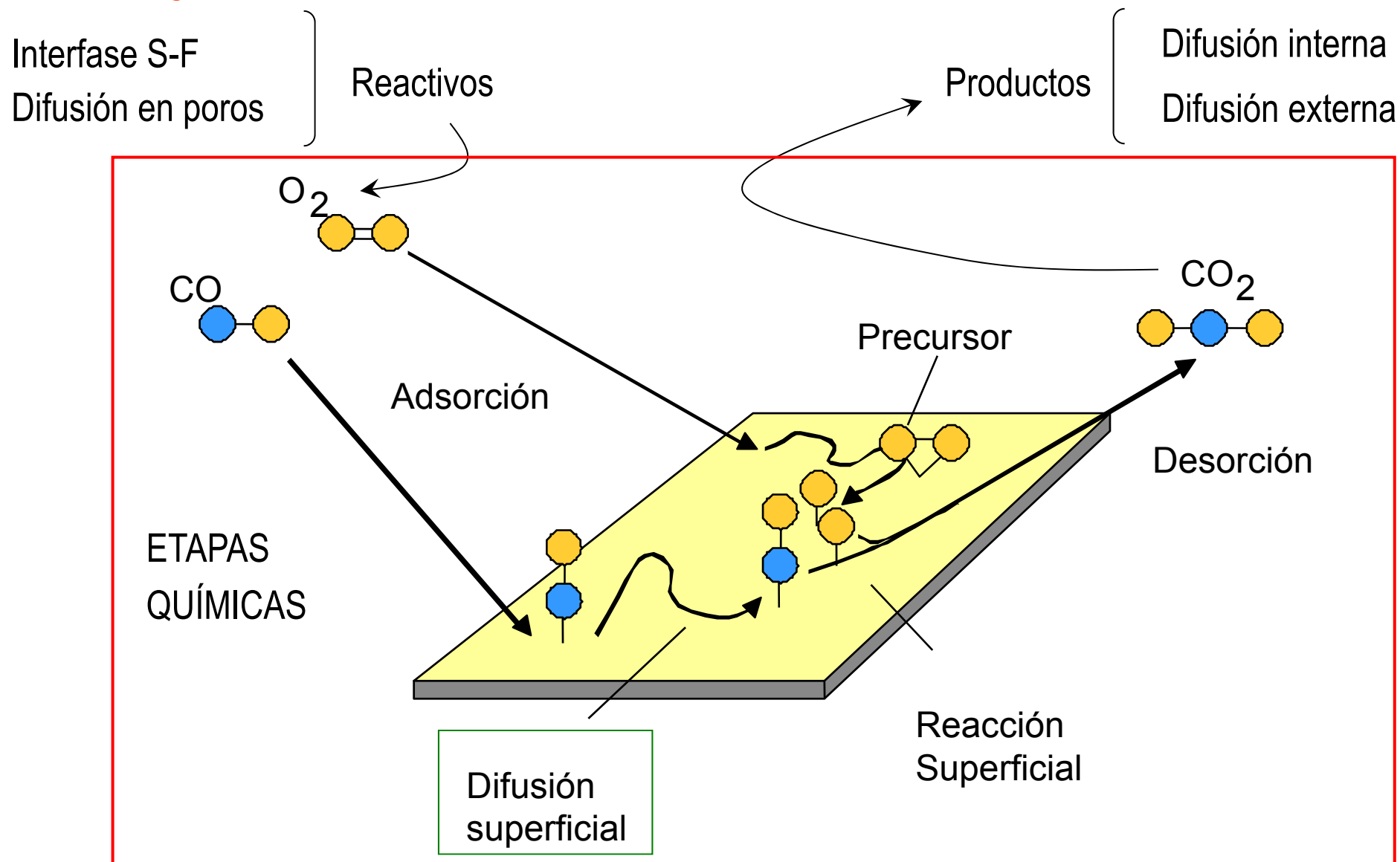
**ETAPAS FÍSICAS:** 1) DIFUSIÓN EXTERNA (TM y TC)  
2) DIFUSIÓN INTERNA (TM y TC)

**ETAPAS QUÍMICAS:** 1) ADSORCIÓN-DESORCIÓN  
2) REACCIÓN EN SUPERFICIE

**ETAPA CONTROLANTE  
LA MÁS LENTA**

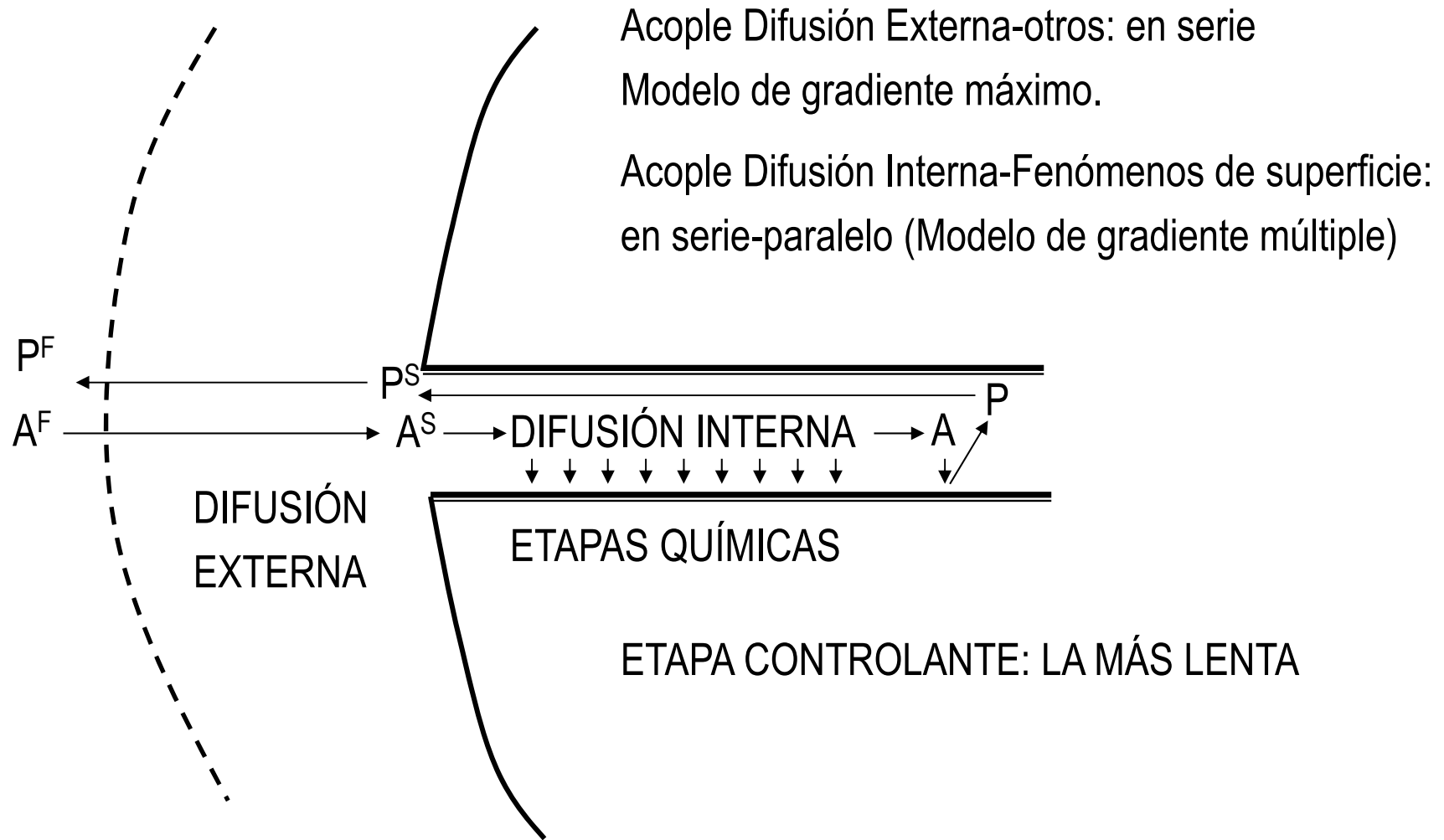
# Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

## Fenomenología



# Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

## Fenomenología



# Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

## Fenómenos de superficie: Adsorción y desorción

La adsorción es la concentración preferencial de compuestos (adsorbatos) en o cerca de la superficie de un sólido.

Dos fenómenos:

- a) Adsorción física – enlace débil, múltiples capas-
- b) Adsorción química – enlace fuerte, monocapa-

La adsorción química es necesaria para la catálisis.

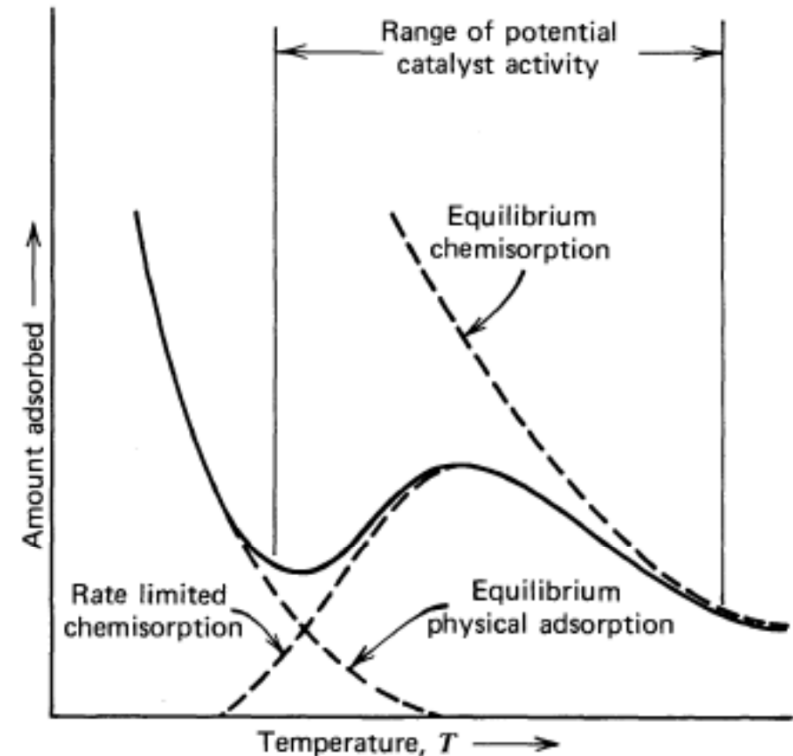


Figure 6.1

**Effect of temperature on amount adsorbed for simultaneous physical adsorption and activated chemisorption. (Adapted from *Chemical Engineering Kinetics* by J. M. Smith. Copyright © 1970. Used with permission of McGraw-Hill Book Company.)**

# Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

## Fenómenos de superficie: Fisisorción y Quemisorción

### La fisisorción:

- a) Enlaces de van der Waals, London...
- b) Se da entre todos los sólidos y muchos gases
- c) A temperatura baja.
- d) Con bajo calor de adsorción (8-24 kJ/mol), propio de fenómenos de condensación.
- e) Se da a gran velocidad (equilibrio rápido).
- f) Es reversible a poca energía que se dé.
- g) Su energía de activación es baja (depende poco de T). La  $K_e$  disminuye con T.
- h) Hay muchas capas adsorbidas.
- i) Se aplica para separación de compuestos y en medida de  $S_g$ .

### La quemisorción:

- a) Enlaces covalentes o similares...
- b) Se da entre algunos sólidos y gases a  $T < T_c$ .
- c) A temperatura media-alta.
- d) Con alto calor de adsorción (40-400 kJ/mol), propio de reacciones químicas.
- e) Se da a cualquier velocidad.
- f) Puede ser reversible o irreversible.
- g) La dependencia de T es compleja, como la de un equilibrio químico.
- h) Hay una sola capa adsorbida.
- i) Se aplica en catálisis y en la determinación de la superficie activa de un catalizador.

# Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

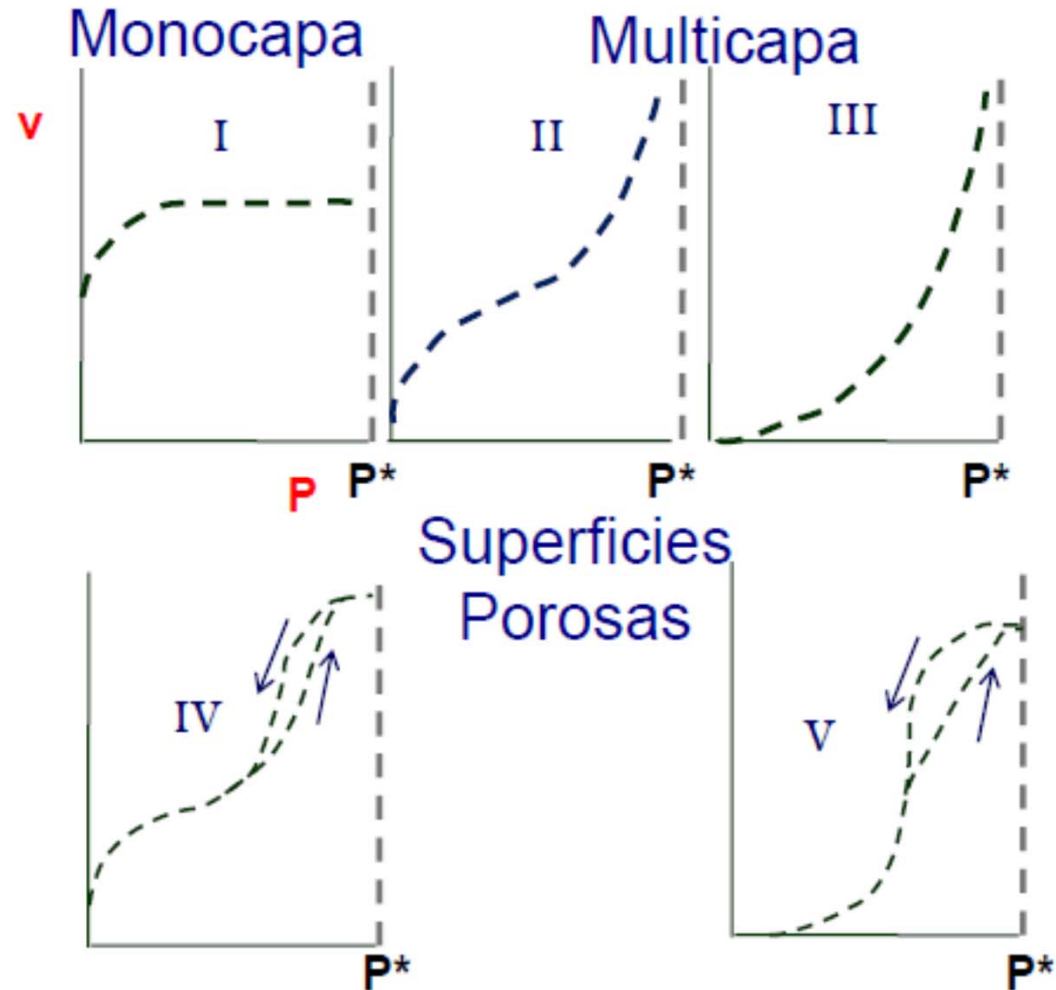
## Fenómenos de superficie: Isotermas

**La adsorción :  $f(C_{ads}, P, T, S_{activa})$**

- a) Isobaras:  $q$  vs.  $T$  ( $P=cte$ )
- b) Isosteras:  $P$  vs  $T$  ( $q=cte$ )
- c) Isotermas:  $q$  vs  $P$  ( $T=cte$ )

### **Tipos de isotermas (Brunauer)**

- a) Tipo I: monocapa Langmuir
- b) Tipo II: multicapa anisótropa
- c) Tipo III: multicapa isótropa
- d) Tipo IV: sólido poroso tipo II
- e) Tipo V: sólido poroso tipo III



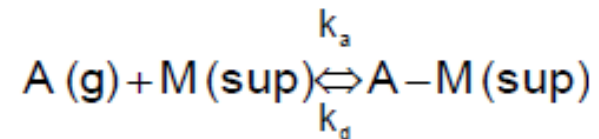
# Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

## Fenómenos de superficie: la Isotherma de Langmuir (1918)

### Suposiciones

- a) Hay N posiciones para unión equivalentes entre si.
- b) Solo se une una molécula por posición.
- c) Su adsorción es independiente de la ocupación en posiciones vecinas.

### Esquema del proceso



$k_a$ : contante de velocidad para la adsorción

$k_d$ : constante de velocidad para la desorción.

### Fracción de sólido ocupada o grado de recubrimiento $\theta$

$$\theta = \frac{n^\circ \text{ moléculas adsorbidas}}{n^\circ \text{ posiciones adsorción}} = \frac{n^\circ \text{ posiciones ocupadas}}{n^\circ \text{ posiciones adsorción}(N)}$$

donde N es el número total de posiciones de adsorción en la superficie.

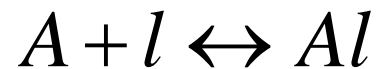
## Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

### Fenómenos de superficie: la Isotherma de Langmuir (1918)

**En cada instante de tiempo hay**

- a)  $N\theta$  posiciones ocupadas en la superficie del sólido.
- b)  $N(1-\theta)$  posiciones libres sobre dicha superficie.

**El esquema de los cambios implicados y las constantes son:**



$$k_a = k_{a0} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad k_d = k_{d0} e^{-\frac{E_d}{RT}} \quad L = C_l + C_{Al}$$

$$\text{adsorción} \rightarrow r_{ad} = k_a P_A C_l$$

$$\text{desorción} \rightarrow r_{des} = k_d C_{Al}$$



## Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

### Fenómenos de superficie: la Isotherma de Langmuir (1918)

En el equilibrio, ambas velocidades se igualan:

$$A + l \leftrightarrow Al \quad r_{ad} = r_{des}$$
$$k_a P_A C_l = k_a P_A (L - C_{Al}) = k_d C_{Al}$$
$$C_{Al} = \frac{L k_a P_A / k_d}{1 + k_a P_A / k_d}$$
$$\frac{C_{Al}}{L} = \theta = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \therefore K_A = \frac{k_a}{k_d}$$

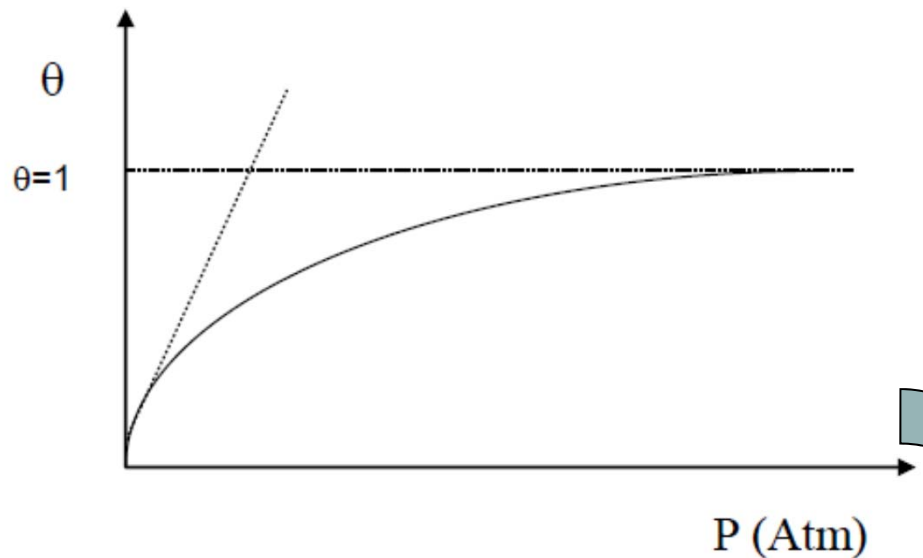
Dicho de otro modo:

$$\theta = \frac{v}{v_m} = \frac{b P_A}{1 + b P_A} \therefore \frac{P}{v} = \frac{1}{v_m b} + \frac{P}{v_m}$$

# Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

## Fenómenos de superficie: la Isotherma de Langmuir (1918)

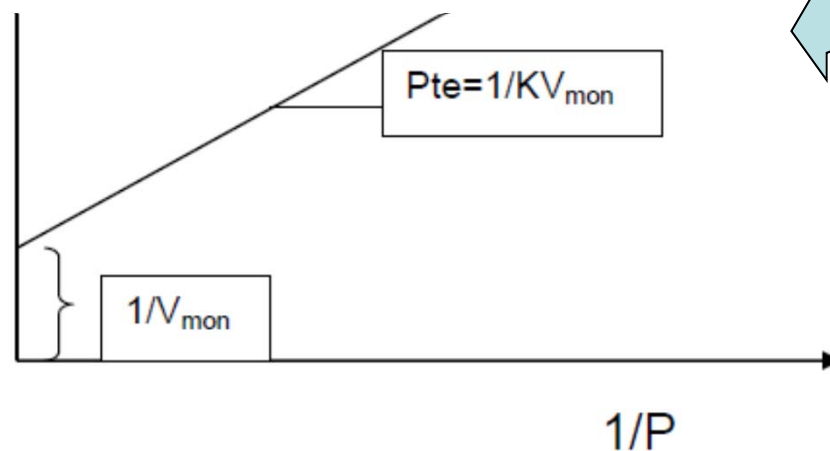
Por tanto, cuando el sólido está saturado con adsorbato  $\Rightarrow \theta=1$  y la isoterma es una hipérbola:



En función de la presión se obtiene:

- $P=0$   $\longrightarrow$   $\theta = 0$
- $P \downarrow$   $\longrightarrow$   $\theta \approx KP$
- $P \uparrow$   $\longrightarrow$   $\theta \rightarrow 1$

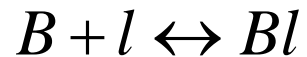
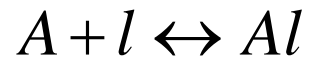
$$\frac{1}{V} = \frac{1}{KV_{\text{mon}}P} + \frac{1}{V_{\text{mon}}}$$



## Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

### Fenómenos de superficie: Extensiones de la isoterma de Langmuir

Cuando dos gases pueden adsorberse al mismo tiempo, hay competencia entre sus moléculas:



$$L = C_l + C_{Al} + C_{Bl}$$

$$\text{adsorción } A \rightarrow r_{ad}^A = k_{ad}^A P_A C_l \quad \text{adsorción } B \rightarrow r_{ad}^B = k_{ad}^B P_B C_l$$

$$\text{desorción } A \rightarrow r_{des}^A = k_d^A C_{Al} \quad \text{desorción } B \rightarrow r_{des}^B = k_d^B C_{Bl}$$

## Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

### Fenómenos de superficie: Extensiones de la isoterma de Langmuir

En el equilibrio, las velocidades de adsorción y desorción se igualan y las concentraciones de moléculas adsorbidas se pueden calcular en función de constantes de equilibrio:

$$C_{Al} = K_A P_A C_L \quad C_{Bl} = K_B P_B C_L$$

$$L = C_l + C_{Al} + C_{Bl} = C_l (1 + K_A P_A + K_B P_B) = C_l + L \cdot \theta_A + L \cdot \theta_B$$

$$C_{Al} = \frac{L \cdot K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad C_{Bl} = \frac{L \cdot K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad \theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

## Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

### Fenómenos de superficie: Extensiones de la isoterma de Langmuir

Cuando una molécula que se adsorbe en un centro activo se rompe, se produce disociación:



$$\text{Equilibrio: } k_a P_{A_2} C_I^2 = k_d C_{AI}^2 \Rightarrow C_{AI}^2 = K_A P_{A_2} C_I^2$$

$$\text{Balance de centros: } L = C_I + C_{AI} = C_I (1 + \sqrt{K_A P_{A_2}})$$

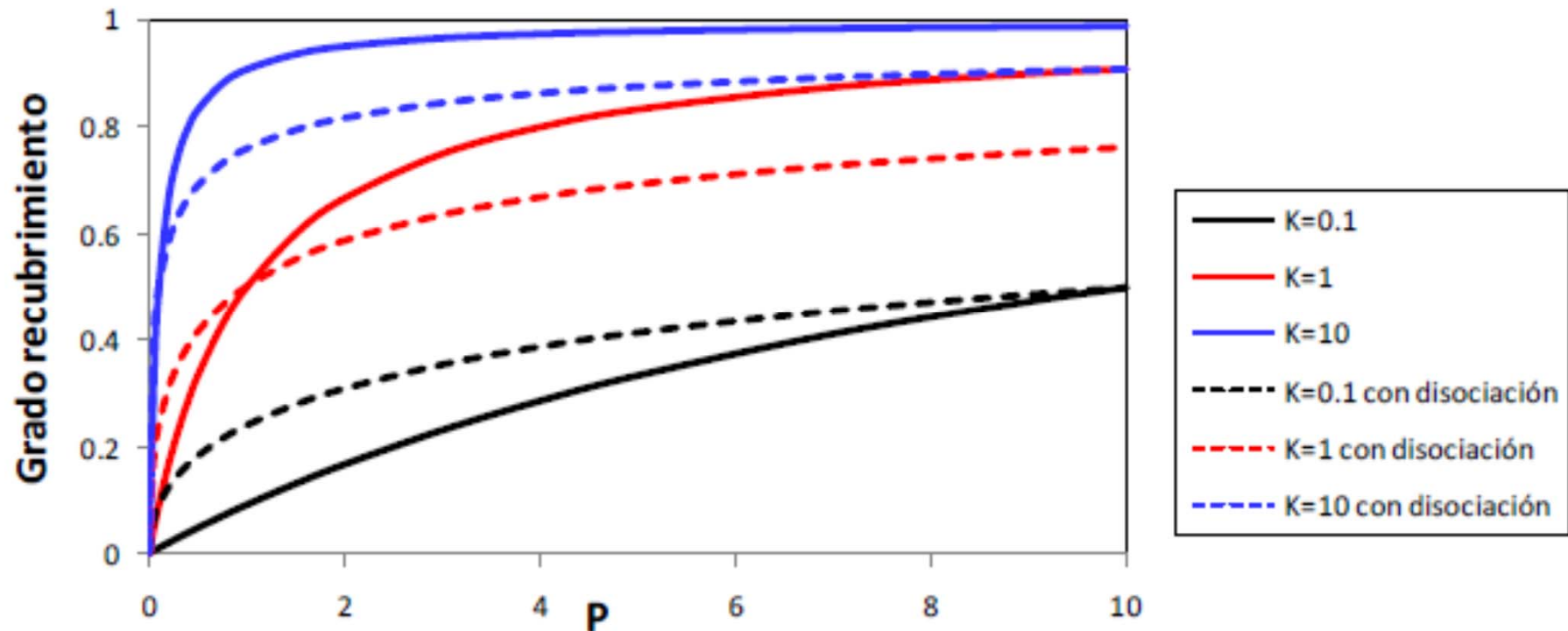
$$\text{Concentración de A adsorbida: } C_{AI} = \frac{L \sqrt{K_A P_{A_2}}}{1 + \sqrt{K_A P_{A_2}}}$$

$$\Rightarrow \text{Fracción de sólido ocupada: } \theta = \frac{v}{v_m} = \frac{C_{AI}}{L} = \frac{\sqrt{K_A P_{A_2}}}{1 + \sqrt{K_A P_{A_2}}}$$

# Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

## Fenómenos de superficie: Extensiones de la isoterma de Langmuir

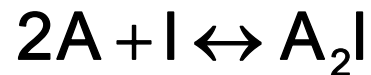
La disociación implica la ocupación de dos centros vecinos.



## Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

### Fenómenos de superficie: Extensiones de la isoterma de Langmuir

Dos átomos pueden recombinarse sobre un centro activo, asociándose:



$$\text{Equilibrio: } k_a P_A^2 C_I = k_d C_{A_2I} \Rightarrow C_{A_2I} = K_A P_A^2 C_I$$

$$\text{Balance de centros: } L = C_I + C_{A_2I} = C_I (1 + K_A P_A^2)$$

$$\text{Concentración de A adsorbida: } C_{AI} = L \theta_A = \frac{L K_A P_A^2}{1 + K_A P_A^2}$$

# Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

## Fenómenos de superficie: Efecto de la temperatura en la adsorción

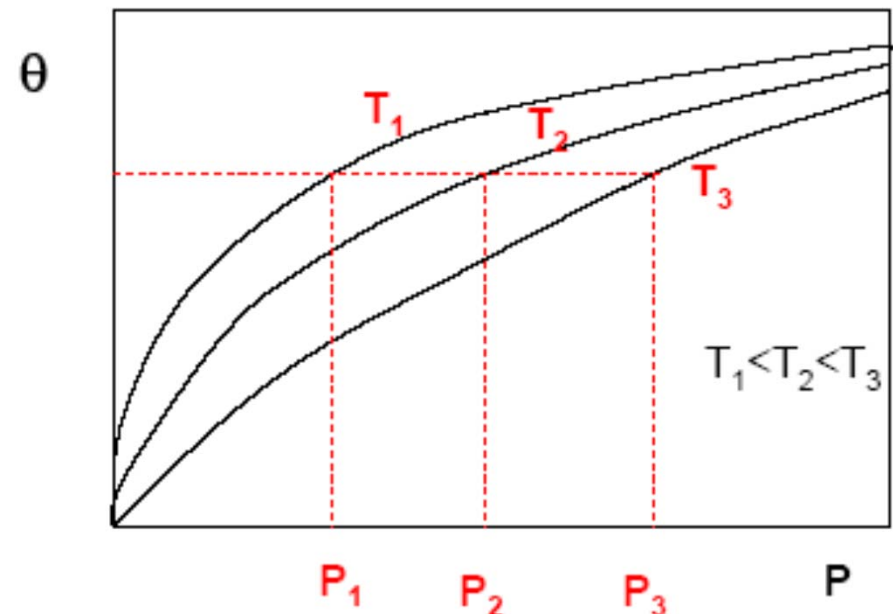


**Principio Le Chatelier:** A mayor T menor adsorción.

ii) **Visión Microscópica:** A mayor T aumenta  $E_{\text{cin}}$  de las moléculas y pueden escapar del pozo de potencial.

iii) **Ec. Van't Hoff** Al aumentar T disminuye K.

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{\theta} = \frac{\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}}{RT^2}$$
$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{\theta} + \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{\theta} = 0$$
$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{\theta} = -\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{\theta} = -\frac{\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}}{RT^2}$$

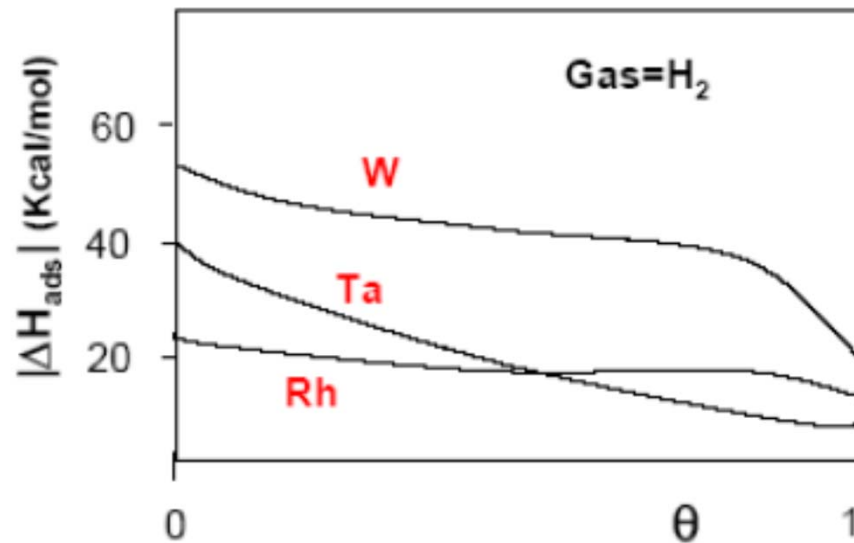




# Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

## Fenómenos de superficie: Limitaciones de la isoterma de Langmuir

- 1) Los centros activos no son totalmente equivalentes (caras, aristas, vértices, esquinas...)
- 2) Existen interacciones entre los átomos o moléculas de adsorbatos.



$$\theta \uparrow \Rightarrow \Delta H_{ads} \downarrow$$

- 3) Posible movilidad de las moléculas sobre la superficie (ocupan varias posiciones)
- 4) Sobre la monocapa quimisorbida se pueden formar otras fisorbidas  $\Rightarrow$  isoterma B.E.T.

## Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

### Fenómenos de superficie: Isotherma de Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.) (1938)

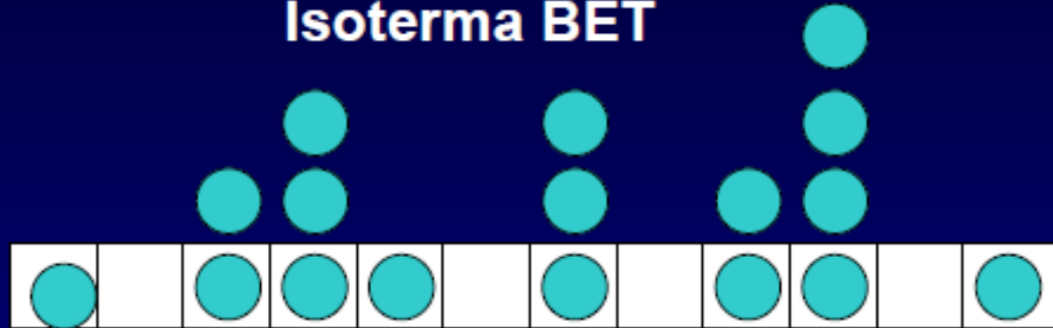
Para su deducción se parte de tres supuestos:

- i) todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes
- ii) la capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
- iii) Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera.

# Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

## Fenómenos de superficie: Isotherma de Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.)

### Isotherma BET



$s_0$ : nº posiciones adsorción con 0 moléculas adsorbidas = 4

$s_1$ : nº posiciones adsorción con 1 molécula adsorbida = 3

$s_2$ : nº posiciones adsorción con 2 moléculas adsorbidas = 2

$s_3$ : nº posiciones adsorción con 3 moléculas adsorbidas = 2

$s_4$ : nº posiciones adsorción con 4 moléculas adsorbidas = 1

$$\text{nº moléculas adsorbidas} = \sum_{j=0}^{\infty} j s_j$$

$$\text{nº posiciones adsorción} = \sum_{j=0}^{\infty} s_j$$

$$\theta = \frac{\sum_j j s_j}{\sum_j s_j}$$

## Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

### Fenómenos de superficie: Isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.)

Se parte de que, para la monocapa ( $s_1$ ), se cumple la isoterma de Langmuir:

$$A + I \leftrightarrow AI \quad \mapsto \quad \frac{s_1}{s_0} = \frac{C_{AI}}{C_I} = \frac{N \cdot \theta}{N \cdot (1 - \theta)}$$

Al fisorberse nuevas moléculas sobre una capa ya formada, se cumple:  $\frac{s_j}{s_{j-1}} = K \cdot P_A$

Relacionando la ocupación de la capa  $j$  con los centros libres:

$$s_j = K \cdot P_A \cdot s_{j-1} = (K \cdot P_A)^2 \cdot s_{j-2} = \dots = (K \cdot P_A)^{j-1} \cdot K_A \cdot P_A \cdot s_0$$

Relacionando las constantes de equilibrio y reordenando:

$$c = K_A / K \Rightarrow s_j = c (K \cdot P_A)^j s_0 = c x^j s_0$$

## Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

### Fenómenos de superficie: Isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.)

El número de moléculas adsorbidas será:

$$n = \sum_{j=0}^{\infty} j \cdot s_j = cs_0 \sum_{j=0}^{\infty} j \cdot x^j$$

El número de centros de adsorción será:

$$n_0 = \sum_{j=0}^{\infty} s_j = s_0 + cs_0 \sum_{j=1}^{\infty} x^j$$

La resolución de las dos series convergentes de los sumatorios es:

$$\sum_{j=1}^{\infty} x^j = \frac{x}{1-x} \quad \sum_{j=0}^{\infty} jx^j = \frac{x}{(1-x)^2}$$

Con lo que las moléculas adsorbidas y el número de centros de adsorción son:

$$n = \frac{cs_0x}{(1-x)^2} \quad n_0 = s_0 + \frac{cs_0x}{1-x}$$

# Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

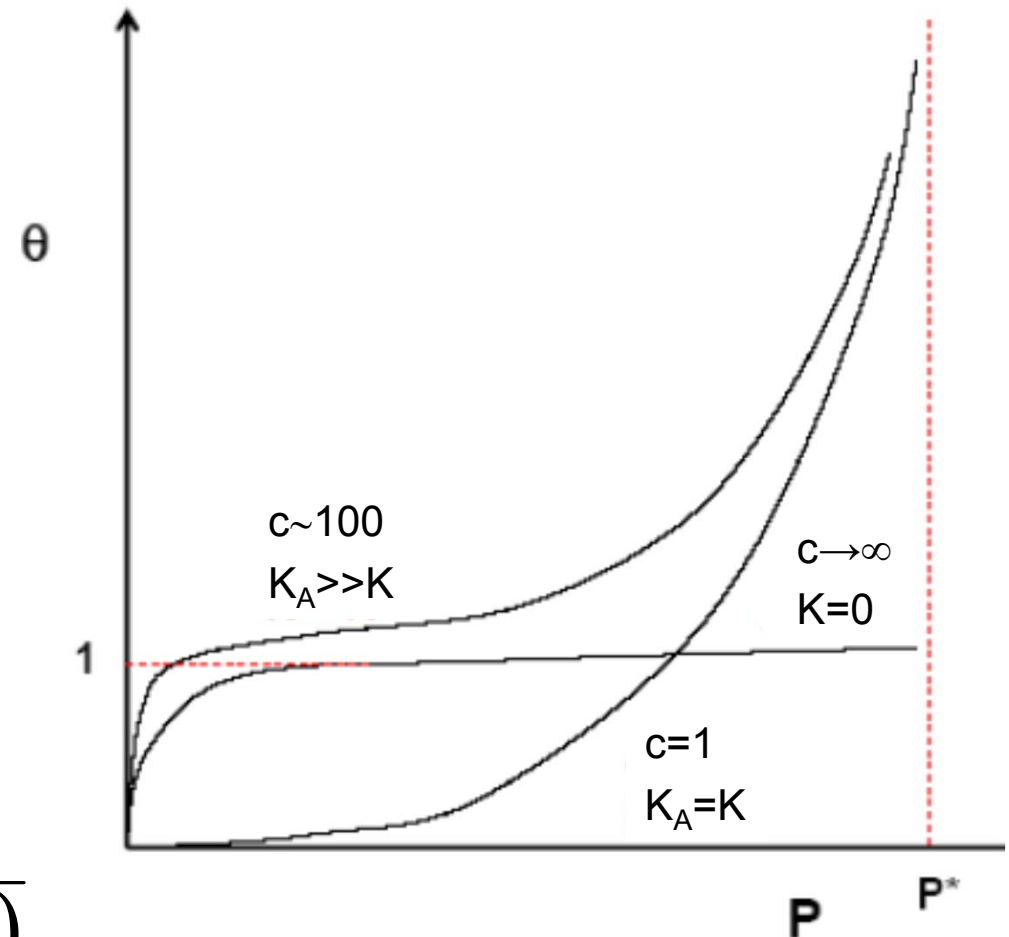
## Fenómenos de superficie: Isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.)

La fracción de sólido recubierta se puede calcular como:

$$\theta = \frac{v}{v_m} = \frac{n}{n_0} = \frac{cs_0x / (1-x)^2}{(s_0(1-x) + cs_0x) / (1-x)} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)}$$

Deshaciendo el cambio de variables de  $x$  y  $c$ :

$$\theta = \frac{v}{v_m} = \frac{K_A P_A}{(1 - K P_A)(1 - K P_A + K_A P_A)}$$



## Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

### Fenómenos de superficie: Isoterma de Freundlich (1932)

- 1) Esta isoterma no es una ecuación mecánica, a priori, sino empírica.
- 2) Supone fuerte interacción soluto-soluto y la formación de bicapas de adsorbato.

$$\theta = K_A P_A^{1/n} \therefore 1 < k < 10 \quad 1 < n < 10$$

- 3) Considera que los centros de adsorción pueden ser diferentes.
- 4) Isoterma óptima para presiones medias, no vale para valores bajos ni altos de P.
- 5) Admite que la entalpía de adsorción disminuye exponencialmente al rellenarse la superficie.

$$\Delta H_{ad} = \Delta H_{ad0} \cdot \exp(-\theta)$$

# Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

## Fenómenos de superficie: Isotherma de Sips (1948)

- 1) Esta isoterma empírica es una corrección de la isoterma de Freundlich.
- 2) Supone que la cantidad de adsorbato no crece indefinidamente con la presión.

$$\theta = \frac{K_A P_A^{1/n}}{1 + K_A P_A^{1/n}}$$

- 3) Isotherma óptima para presiones medias, no vale para valores bajos-altos de P.
- 4) Admite que la entalpía de adsorción es máxima a una concentración media de adsorbato..

$$\Delta H_{ad} = \frac{1}{RT} \cdot \exp\left(-\frac{1}{n} \frac{E_m - E}{RT}\right)$$

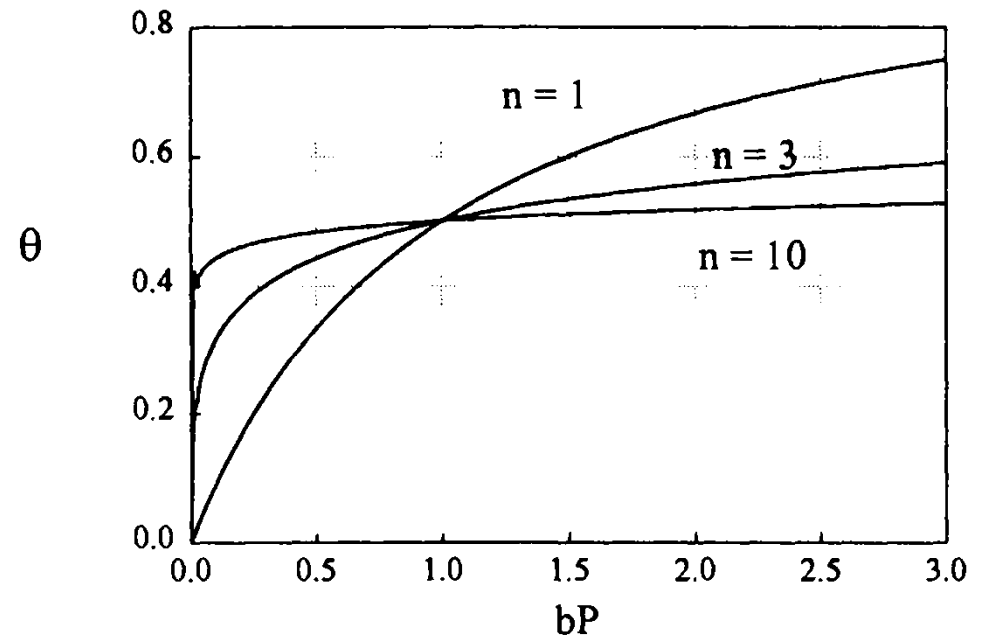


Figure 3.2-6: Plots of the Sips equation versus  $bP$



# Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

## Fenómenos de superficie: Isotherma de Toth (1971)

- 1) Esta isoterma empírica mejora a las anteriores por ambos extremos de P.
- 2) Como en la anterior isoterma, el parámetro indica heterogeneidad si es  $\neq 1$

$$\theta = \frac{bP_A}{1 + (bP_A)^{1/n}}$$

- 3) Isotherma óptima para cualquier valor de presión.
- 4) Admite que la entalpía de adsorción es máxima a una concentración media de adsorbato..

$$\Delta H_{ad} = \frac{1}{RT} \cdot \exp\left(-\frac{1}{n} \frac{E_m - E}{RT}\right)$$

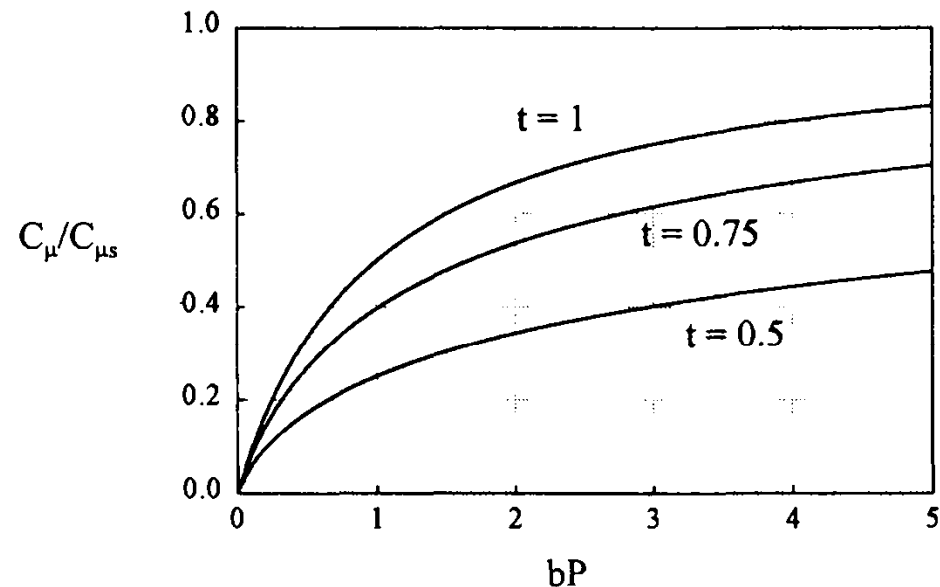


Figure 3.2-10: Plot of the fractional loading versus bP for the Toth equation

## Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

### Fenómenos de superficie: Isoterma de Temkin (1940)

- 1) Esta isoterma es empírica
- 2) Supone una reducción lineal de la entalpía de adsorción al rellenarse la superficie.
- 3) Se centra en la heterogeneidad de la superficie.

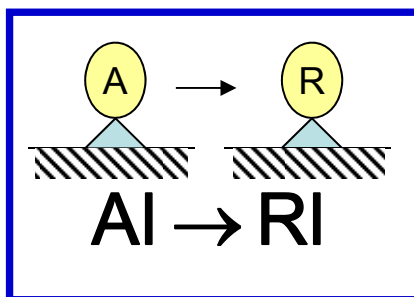
$$\theta = \frac{1}{A} \ln (C_0 P) \therefore A, C_0 = \text{ctes}$$

$$\Delta H_{\text{ad}} = \Delta H_{\text{ad},0} \cdot (1 - \theta)$$

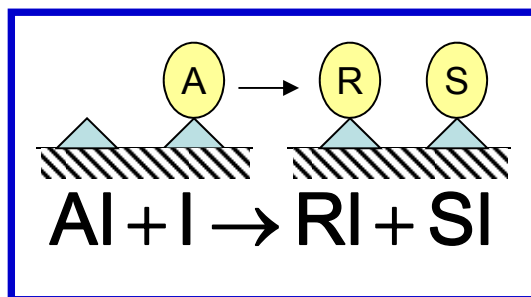
# Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

## Fenómenos de superficie: Posibilidades de reacción en superficie

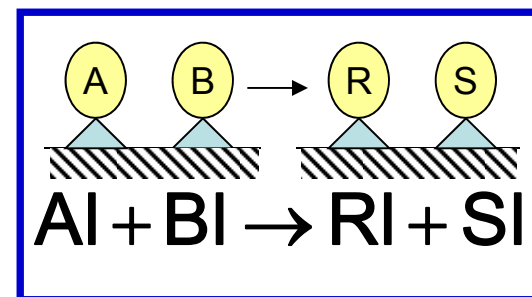
1



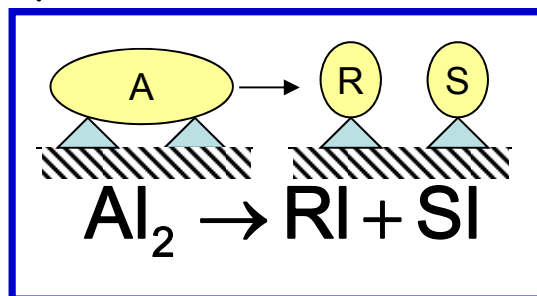
2



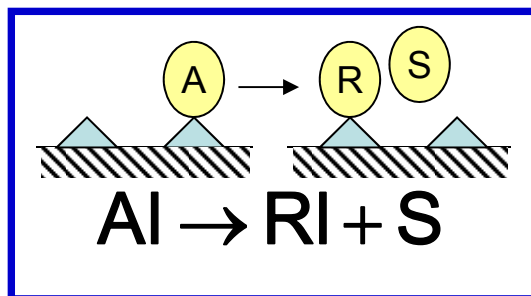
3



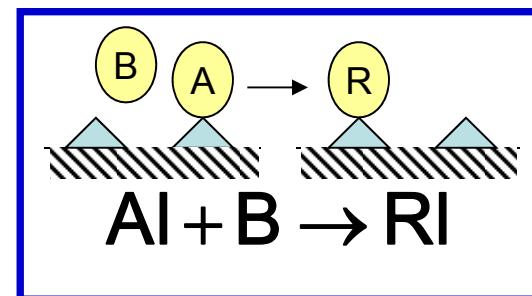
4



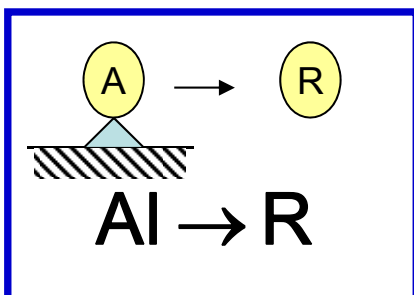
5



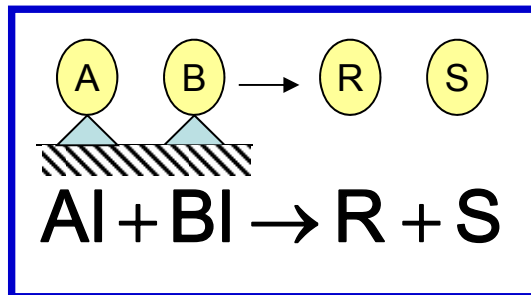
6



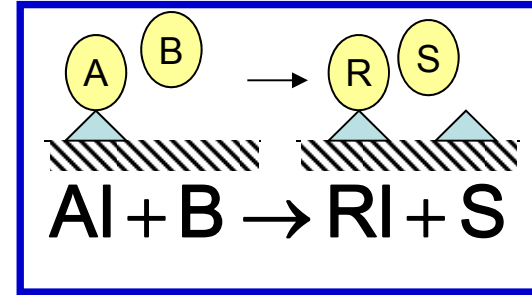
7



8



9



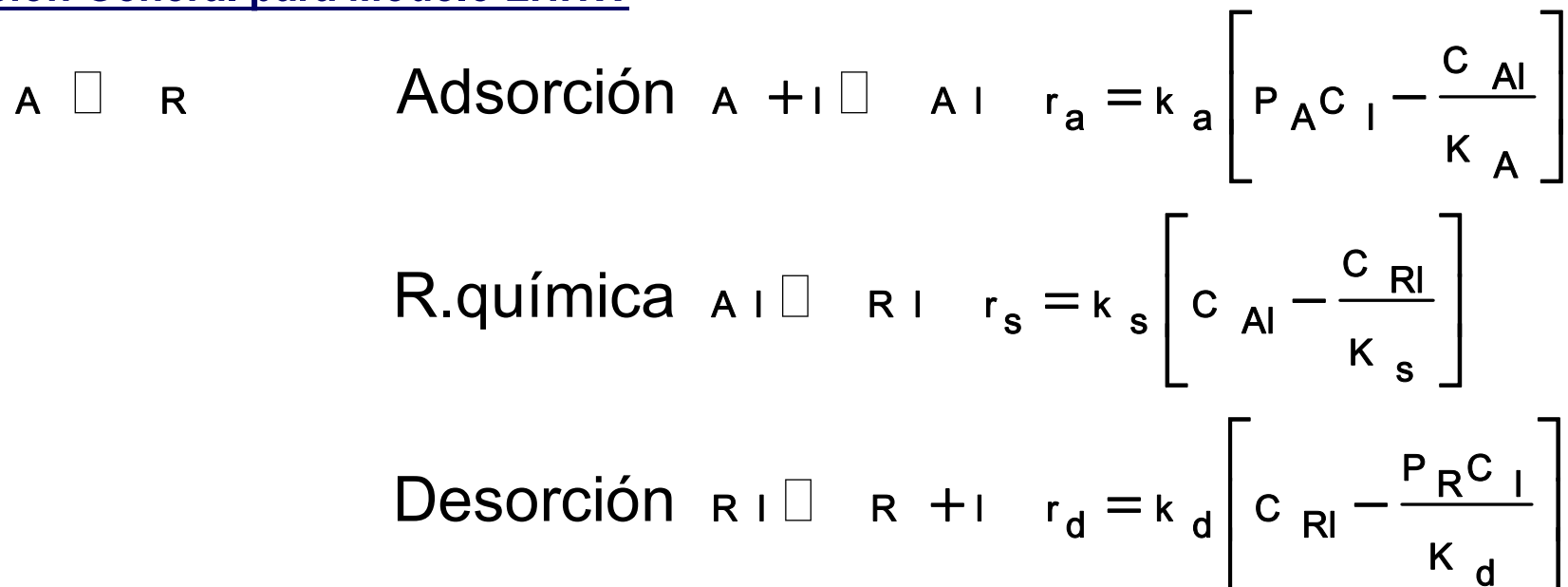
# Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

## Fenómenos de superficie: Acople adsorción + reacción química + desorción

- 1) Modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) (1, 2, 3, 6)
- 2) Modelo Eley-Rideal (4, 5, 9)
- 3) Modelos de cinética enzimática (7, 8)

Asociar las tres etapas y simplificar o fijarse en si hay una etapa controlante.

### Expresión General para Modelo LHHW



## Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

### Fenómenos de superficie: Acople adsorción + reacción química + desorción

Considerando el proceso desde la adsorción a la desorción:

$$\text{Desorción } K_R = \frac{1}{K_d} = \frac{C_{RI}}{P_R C_I} = \frac{k'_d}{k'_R} = \frac{k_R}{k'_R}$$

$$\text{Adsorción } k_a = k_A$$

$$r_a = k_A \left[ P_A C_I - \frac{C_{AI}}{K_A} \right] \quad r_d = k_R \left[ \frac{C_{RI}}{K_R} - P_R C_I \right]$$

En estado estacionario, las tres velocidades son iguales:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_{AI}}{dt} = 0 = r_a - r_s \\ \frac{dC_{RI}}{dt} = 0 = r_s - r_d \\ r = r_a = r_s = r_d \end{aligned} \right\} \begin{aligned} 0 = r_a - r_s &= k_A \left[ P_A C_I - \frac{C_{AI}}{K_A} \right] - k_s \left[ C_{AI} - \frac{C_{RI}}{K_s} \right] \\ 0 = r_s - r_d &= k_s \left[ C_{AI} - \frac{C_{RI}}{K_s} \right] - k_R \left[ \frac{C_{RI}}{K_R} - P_R C_I \right] \end{aligned}$$

# Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

## Fenómenos de superficie: Acople adsorción + reacción química + desorción

El balance de centros activos referidos al total (L):  $L = C_I + C_{AI} + C_{RI}$

Sustituyendo las concentraciones de los centros libres y ocupados por A o por B por el número total de centros (L):

$$r = \frac{L \left[ P_A - \frac{P_R}{K} \right]}{\underbrace{\frac{1}{k_s K_A} + \frac{1}{k_A} + \frac{1}{k_R K}}_{\text{Cte a}} + \underbrace{\left[ \frac{1}{k_s K_A} + \frac{1 + K_S}{k_R K} \right]}_{\text{Cte b}} K_A P_A + \underbrace{\left[ \frac{1}{k_s K_A} + \frac{1 + K_S}{k_A K_S} \right]}_{\text{Cte c}} K_R P_R}$$

$$K = \frac{K_A K_S}{K_R} \quad \text{cte. de equilibrio global } A \rightleftharpoons R$$

## Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

### Fenómenos de superficie: Acople adsorción + reacción química + desorción

Si controla la transformación química:  $k_A \rightarrow \infty$   $k_R \rightarrow \infty$

$$r = \frac{L \left[ P_A - \frac{P_R}{K} \right]}{\frac{1}{k_s K_A} + \frac{K_A P_A}{k_s K_A} + \frac{K_R P_R}{k_s K_A}} = \frac{k_s K_A L \left[ P_A - \frac{P_R}{K} \right]}{1 + K_A P_A + K_R P_R}$$

## Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

### Fenómenos de superficie: Acople adsorción + reacción química + desorción

Si controla la transformación química, partiendo desde el principio:

$$r_a = r_d = 0 \quad \text{Etapas en equilibrio} \Rightarrow \begin{cases} C_A = K_A P_A C_I \\ C_R = K_R P_R C_I \end{cases}$$

$$L = C_I + C_A + C_R = C_I [1 + K_A P_A + K_R P_R]$$

$$r = r_s = k_s \left[ K_A P_A C_I - \frac{K_R P_R C_I}{K_S} \right] = \frac{k_s K_A L \left[ P_A - \frac{P_R}{K} \right]}{[1 + K_A P_A + K_R P_R]}$$



## Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

### Fenómenos de superficie: Acople adsorción + reacción química + desorción

Si controla la adsorción del reactivo A:

$$r_s = r_d = 0 \quad \text{Etapas en equilibrio} \Rightarrow \begin{cases} C_{Al} = \frac{C_{RI}}{K_s} = \frac{K_R}{K_s} P_R C_I \\ C_{RI} = K_R P_R C_I \end{cases}$$

$$L = C_I + C_{Al} + C_{RI} = C_I \left[ 1 + \frac{K_R}{K_s} P_R + K_R P_R \right]$$

$$C_I = \frac{L}{1 + \frac{K_R}{K_s} P_R + K_R P_R} \quad C_{Al} = \frac{\frac{K_R}{K_s} P_R L}{1 + \frac{K_R}{K_s} P_R + K_R P_R}$$

## Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

### Fenómenos de superficie: Acople adsorción + reacción química + desorción

Sustituyendo en la ecuación de la velocidad de adsorción:

$$r = r_a = k_A \left[ P_A C_I - \frac{C_A}{K_A} \right] = \frac{k_A L \left[ P_A - \frac{K_R}{K_A K_S} P_R \right]}{1 + \frac{K_R}{K_S} P_R + K_R P_R}$$

$$r = r_a = \frac{k_A L \left[ P_A - \frac{P_R}{K} \right]}{1 + \frac{K_R}{K_S} P_R + K_R P_R}$$

## Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

### Fenómenos de superficie: Acople adsorción + reacción química + desorción

Si controla la desorción del producto (no es lo común):

$$r_s = r_a = 0 \quad \text{Etapas en equilibrio} \Rightarrow \begin{cases} C_{AI} = K_A P_A C_I \\ C_{RI} = K_s C_{AI} = K_s K_A P_A C_I \end{cases}$$

$$L = C_I + C_A + C_R = C_I [1 + K_A P_A + K_s K_A P_A]$$

$$C_I = \frac{L}{1 + K_A P_A + K_s K_A P_A}$$

Así, la velocidad es la de la etapa de desorción:

$$r_d = k_R \left[ \frac{C_{RI}}{K_R} - P_R C_I \right] = k_R C_I \left[ \frac{K_s K_A P_A}{K_R} - P_R \right]$$

## Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

### Fenómenos de superficie: Acople adsorción + reacción química + desorción

Sustituyendo la concentración de centros libres en función de variables conocidas:

$$r_d = k_R C_I \left[ \frac{K_s K_A}{K_R} P_A - P_R \right] = \frac{k_R L [K \cdot P_A - P_R]}{1 + K_A P_A + K_s K_A P_A}$$

$$r = r_d = \frac{k_R K L \left[ P_A - \frac{P_R}{K} \right]}{1 + K_A P_A + K_R K P_A}$$

# Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

## Fenómenos de superficie: Efecto de la presencia de inertes que se adsorben

Los inertes N ocupan cierta fracción de centros activos.



Si controla la **Reacción Química**:

$$r = r_s = \frac{k_s K_A L \left[ P_A - \frac{P_R}{K} \right]}{\left[ 1 + K_A P_A + K_R P_R + K_N P_N \right]}$$

Si controla la **Adsorción del reactivo**:

$$r = r_a = \frac{k_A L \left[ P_A - \frac{P_R}{K} \right]}{1 + \frac{K_R}{K_2} P_R + K_R P_R + K_N P_N}$$

# Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

## Fenómenos de superficie: Efecto de la presencia de inertes que se adsorben

Los inertes N ocupan cierta fracción de centros activos.



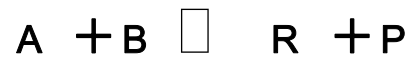
Si controla la **Desorción del producto**:

$$r = r_d = \frac{k_R K_L \left[ P_A - \frac{P_R}{K} \right]}{1 + K_A P_A + K_R K P_A + K_N P_N}$$

# Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

## Fenómenos de superficie: Modelo LHHW para una reacción bimolecular

Los dos reactivos (A y B) pueden adsorberse sobre los centros activos.



$$C_{AI} = K_A P_A C_I \longrightarrow \text{Adsorción A y B}$$

$$C_{BI} = K_B P_B C_I$$

$$K_s = \frac{C_{RI} C_{PI}}{C_{AI} C_{BI}} \longrightarrow \text{Reacción en superficie}$$

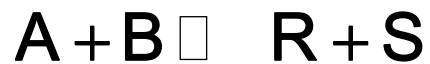
$$C_{RI} = K_R P_R C_I \longrightarrow \text{Desorción R y S}$$

$$C_{PI} = K_P P_P C_I$$

# Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

## Fenómenos de superficie: Modelo LHHW para una reacción bimolecular

Si hay **control de la reacción química**:



$$K = \frac{K_A K_B K_S}{K_R K_P} \quad \text{cte. de equilibrio global}$$

$$\left. \begin{array}{l} C_{AI} = K_A P_A C_I \quad C_{BI} = K_B P_B C_I \\ C_{RI} = K_R P_R C_I \quad C_{PI} = K_P P_P C_I \end{array} \right\} \longrightarrow \text{Especies adsorbidas en equilibrio}$$

$$\left. \begin{array}{l} L = C_I + C_{AI} + C_{BI} + C_{PI} + C_{RI} \\ L = C_I (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R + K_P P_P) \end{array} \right\} \longrightarrow \text{Balance en la superficie}$$

$$r = r_s = k_s \left[ C_{AI} C_{BI} - \frac{C_{RI} C_{PI}}{K_S} \right] = \frac{k_s K_A K_B L^2 \left[ P_A P_B - \frac{P_R P_P}{K} \right]}{\left[ 1 + K_A P_A + K_B P_B + K_P P_P + K_R P_R \right]^2}$$



# Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

## Fenómenos de superficie: Modelo LHHW para una reacción bimolecular

Si hay **control de la adsorción del reactivo A**:

$$r = r_a = \frac{k_a L \left[ P_A P_B - \frac{P_R P_P}{K} \right]}{P_B \left[ 1 + \frac{K_A}{K} \frac{P_R P_P}{P_B} + K_B P_B + K_P P_P + K_R P_R \right]}$$

→ No aparece la presión de A

Si hay **control de la desorción del producto R**:

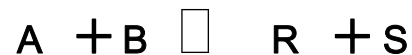
$$r = r_d = \frac{k_R K L \left[ P_A P_B - \frac{P_R P_P}{K} \right]}{P_P \left[ 1 + K_A P_A + K_B P_B + K_P P_P + K_R K \frac{P_A P_B}{P_P} \right]}$$

→ No aparece la presión de R

# Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

## Fenómenos de superficie: Modelo LHHW complejo para una reacción bimolecular

Los dos reactivos (A y B) pueden adsorberse sobre los centros activos, pero cada uno lo hace sobre un centro concreto y distinto (catalizadores bifuncionales: Re/Pt reformado,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Rh}$ ...)



$$C_{AI} = K_A P_A C_I \longrightarrow \text{Adsorción A y B}$$

$$C_{B_m} = K_B P_B C_m$$



$$K_s = \frac{C_{RI} C_{P_m}}{C_{AI} C_{B_m}} \longrightarrow \text{Reacción en superficie}$$



$$C_{RI} = K_R P_R C_I \longrightarrow \text{Desorción R y S}$$

$$C_{P_m} = K_P P_P C_m$$

## Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

### Fenómenos de superficie: Modelo LHHW complejo para una reacción bimolecular

En la RQ en superficie intervienen los centros l y m. Si controla la reacción química:

$$r = (-R_A) = k_s C_{Al} C_{Bm} - k_{si} C_{Rl} C_{Pm} = k_s \cdot \left( C_{Al} C_{Bm} - \frac{C_{Rl} C_{Pm}}{K_s} \right)$$

Teniendo en cuenta los equilibrios de adsorción y desorción:

$$r = k_s K_A K_B C_l C_m \left( P_A P_B - \frac{K_R K_P}{K_A K_B K_s} \cdot P_R P_P \right) = k \cdot \left( P_A P_B - \frac{P_R P_P}{K} \right)$$

Los balances de centros activos se plantean para cada tipo de centro activo:

$$L = C_l + K_A P_A C_l + K_R P_R C_l \Rightarrow C_l = \frac{L}{1 + K_A P_A + K_R P_R}$$

$$m = C_m + K_B P_B C_m + K_P P_P C_m \Rightarrow C_m = \frac{m}{1 + K_B P_B + K_P P_P}$$

## Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

### Fenómenos de superficie: Modelo LHHW complejo para una reacción bimolecular

Por lo que, si controla la etapa química, la ecuación cinética es:

$$r = \frac{k \cdot (P_A P_B - (P_R P_P / K))}{(1 + K_A P_A + K_R P_R)(1 + K_B P_B + K_P P_P)}$$

De forma similar, se puede deducir que, si controla la adsorción de B en centros m, la ecuación es:

$$r = \frac{k \cdot (P_A P_B - (P_R P_P / K))}{P_A (1 + K_B (P_R P_P / K P_A) + K_P P_P)}$$

Si controla la desorción de R desde centros l:

$$r = \frac{k \cdot (P_A P_B - (P_R P_P / K))}{P_P (1 + K_A P_A + K_R (K P_A P_B / P_P))}$$

## Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

### Fenómenos de superficie: Modelo LHHW general

En general, la ecuación tiene tres términos:

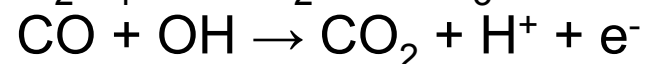
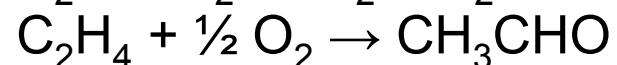
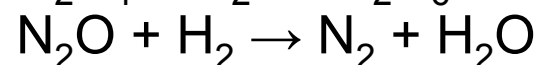
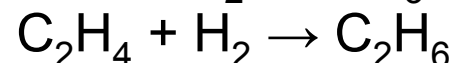
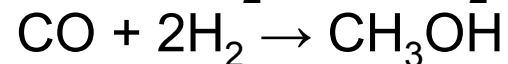
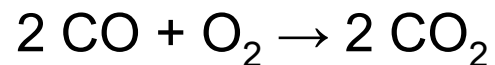
**El término cinético:** El primer factor del numerador. Depende de  $k_s$  y de  $L$ .

**El gradiente o término impulsor:** proporcional a la ecuación cinética para sistema homogéneo.

**El término de resistencia:** las especies reducen la velocidad al recubrir la superficie (competencia)

$$r = \frac{[\text{término cinético}][\text{gradiente impulsor}]}{[\text{término de resistencia}]}$$

### **Ejemplos de reacciones que siguen cinéticas LHHW:**



sobre un catalizador de platino.

sobre un catalizador de óxido de zinc.

sobre un catalizador de cobre

sobre un catalizador de platino

sobre un catalizador de paladio

sobre un catalizador de platino

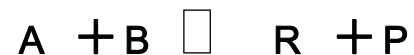
# Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

## Fenómenos de superficie: Modelo Eley-Rideal

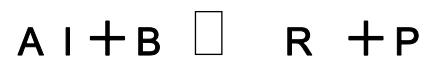
En este caso, solo se adsorbe A (B permanece en la fase gas)

Otra posibilidad: una de las especies adsorbidas es la dominante

(“most abundant reaction intermediate” (MARI))



$$C_{AI} = K_A P_A C_I$$



$$K_s = \frac{P_R P_P}{C_{AI} P_B}$$

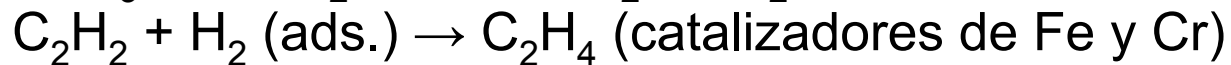
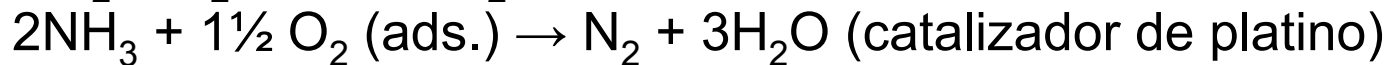
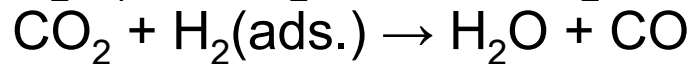
Si hay **control de la reacción química**:

$$r = r_s = \frac{k_s K_A L \left[ P_A P_B - \frac{P_R P_P}{K} \right]}{[1 + K_A P_A]}$$

# Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

## Fenómenos de superficie: Modelo Eley-Rideal

### Ejemplos de reacciones que siguen cinéticas Eley-Rideal:



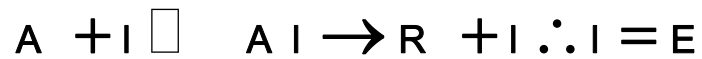
Si hay **control de la reacción química** y B interfiere en la adsorción de A (inhibidor) y se adsorbe el producto R:

$$r = r_s = \frac{k_s K_A \left[ P_A P_B - \frac{P_R P_P}{K} \right]}{[1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R]}$$

# Tema IX: Fenomenología y Mecanismo de la Catálisis Heterogénea

## Cinética enzimática: el pseudoequilibrio (Michaelis-Menten)

De acuerdo a Michaelis y Menten,  $k_s \ll k_1, k_{-1}$  ( $k_a, k_{-a}$ )...equilibrio en el centro activo



$$L = C_I + C_{AI} \quad \text{balance de centros activos}$$



$$C_{AI} = K_A C_A C_I$$

Relacionando la cinética LHHW con la cinética de Michaelis y Menten:

$$r = k_s C_{AI} = \frac{k_s K_A L C_A}{1 + K_A C_A} \therefore K_M = \frac{1}{K_A} \Rightarrow r = \frac{k_s L C_A}{K_M + C_A} = \frac{k_{cat} C_{E0} C_A}{K_M + C_A}$$

Considera que solo se adsorbe A