

# Universidad Nacional de Cuyo

## Facultad de Ingeniería

Capacitación para técnicos  
aspirantes a operadores de una  
refinería de petróleo

2023



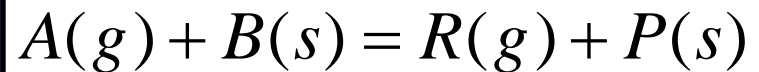
# REACCIONES CATALIZADAS

Docente: Ing. Jorge Nozica

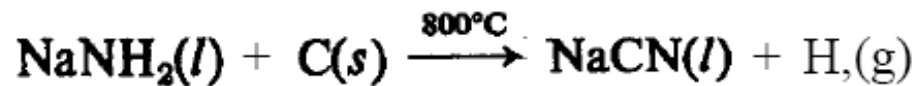
# REACCIONES HETEROGÉNEAS

## SISTEMAS HETEROGENEOS:

Sistemas de reacción donde los reactivos y productos se encuentran presentes en diferentes fases



Cianuro sódico a partir de amida



# REACCIONES SÓLIDO – FLUIDO

$A$  (fluido) +  $bB$  (sólido)  $\rightarrow$  productos fluidos  
 $\rightarrow$  productos sólidos  
 $\rightarrow$  productos fluidos y sólidos

# Consideraciones

## ● Ecuaciones químicas

- Describen la relación existente entre el consumo de reactivos y la generación de productos

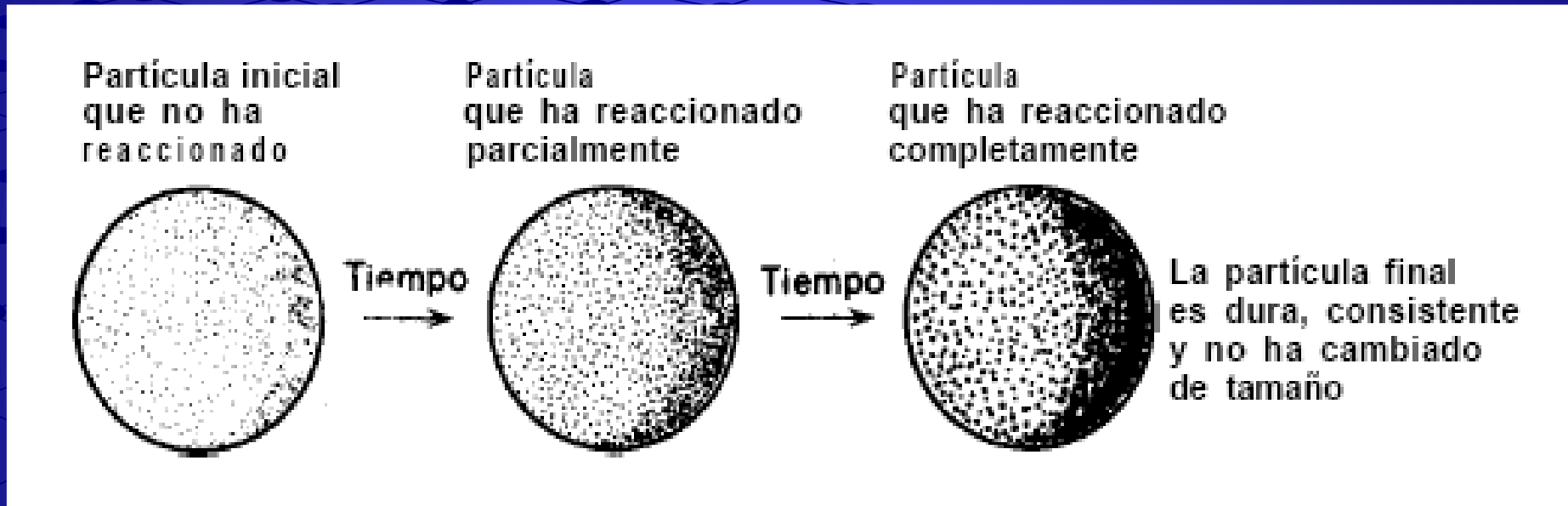
## ● Ecuaciones cinéticas

- Indican la relación entre la velocidad de consumo de reactivos o generación de productos en función de variables del sistema, ej: concentración, densidad

## ● Mecanismos de Reacción:

- Modelos matemáticos que predicen o interpretan caminos de reacciones posibles

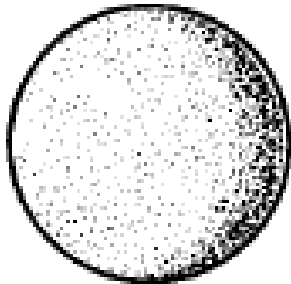
# Modelo de estudio: I-Partículas que no cambian su tamaño



- Oxidaciones de metales sulfurados
- Obtención de metales por reducción de sus óxidos

# II-Partículas que cambian su tamaño

Partícula inicial  
que no ha  
reaccionado



Tiempo



Tiempo



Tiempo



La partícula  
disminuye de tamaño  
con el tiempo  
y finalmente desaparece

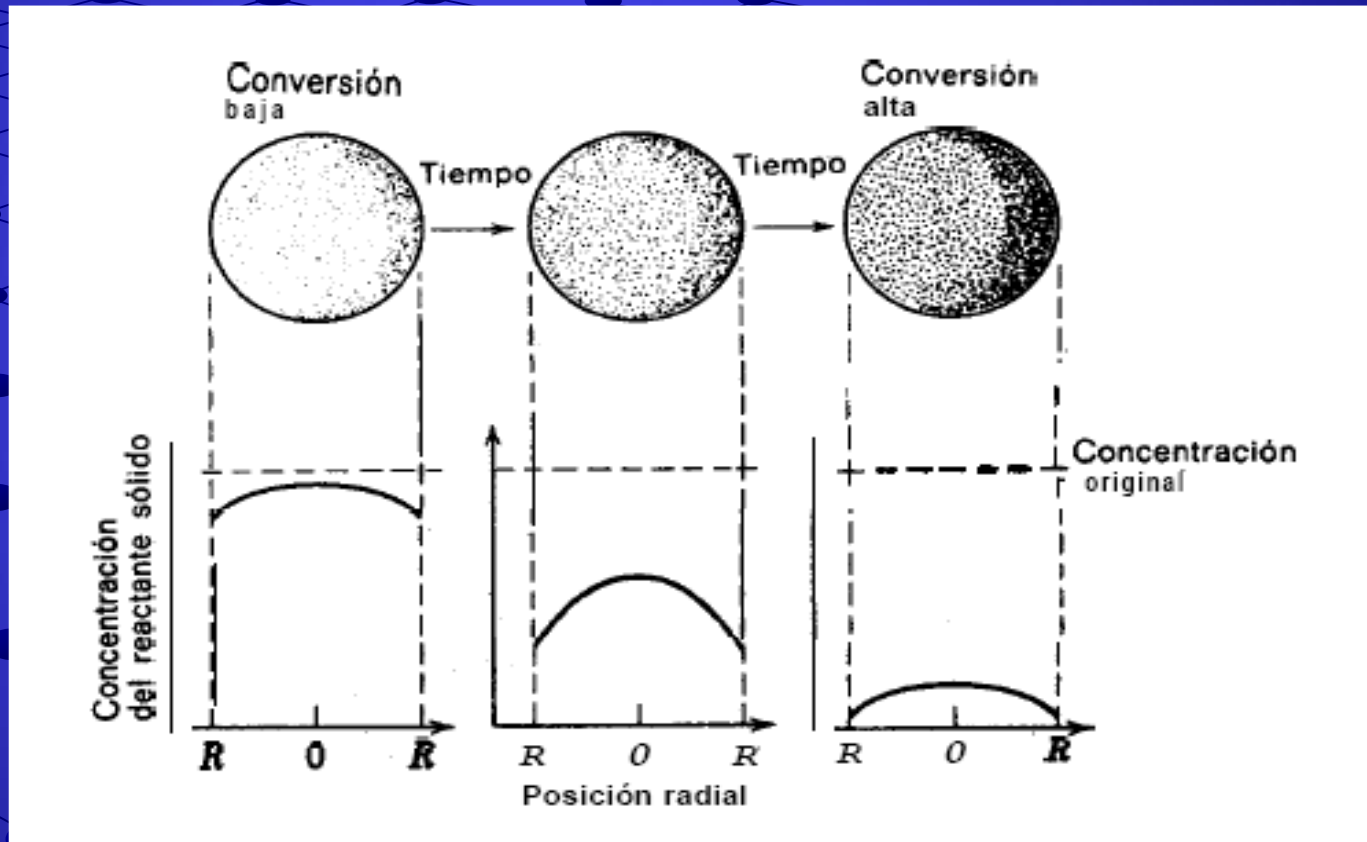
La disminución de tamaño  
se debe a que se forman  
cenizas no adherentes  
o productos gaseosos

- Oxidaciones o combustiones sin ceniza
- Sulfuros de carbono a partir de sus elementos



# MODELOS DE ESTUDIO

## ● CONVERSIÓN PROGRESIVA

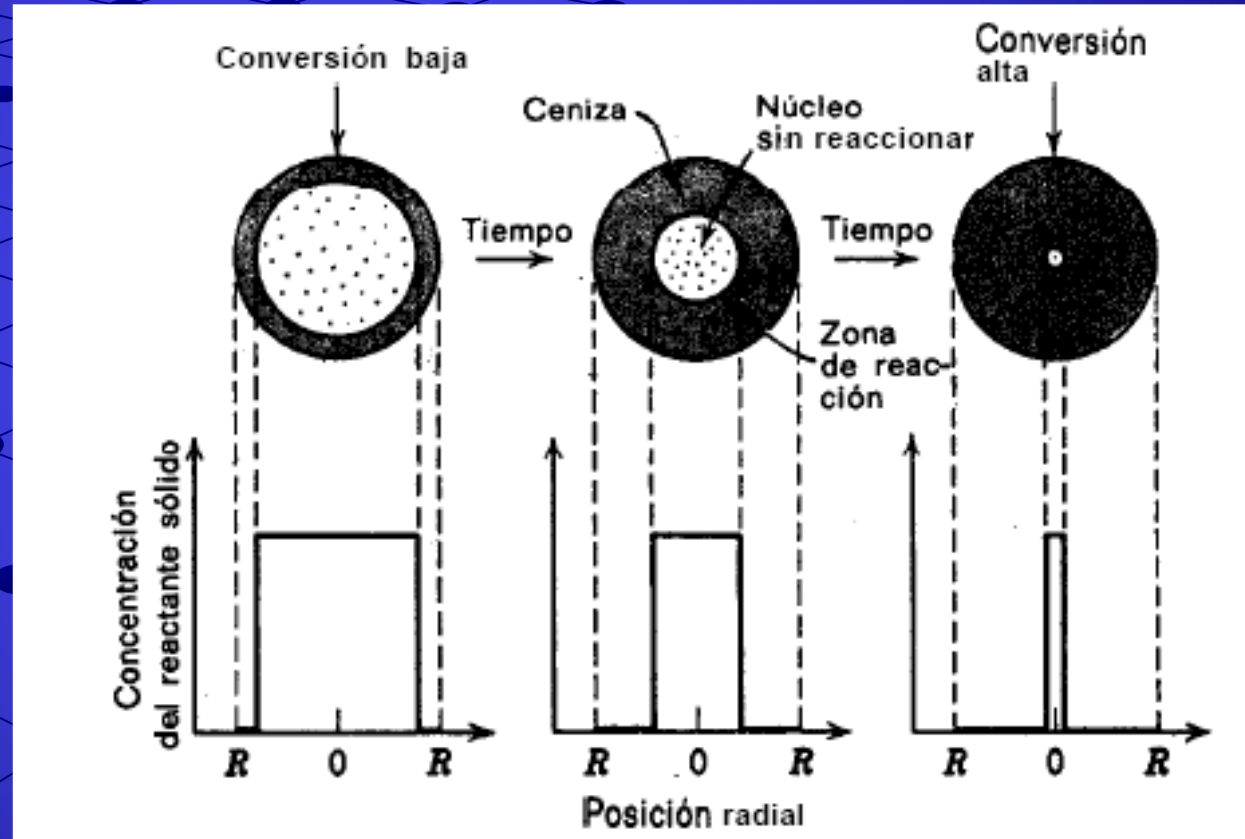


- El reactivo gaseoso penetra y reacciona simultáneamente en toda la partícula



# MODELOS DE ESTUDIO

## ● NUCLEO SIN REACCIONAR

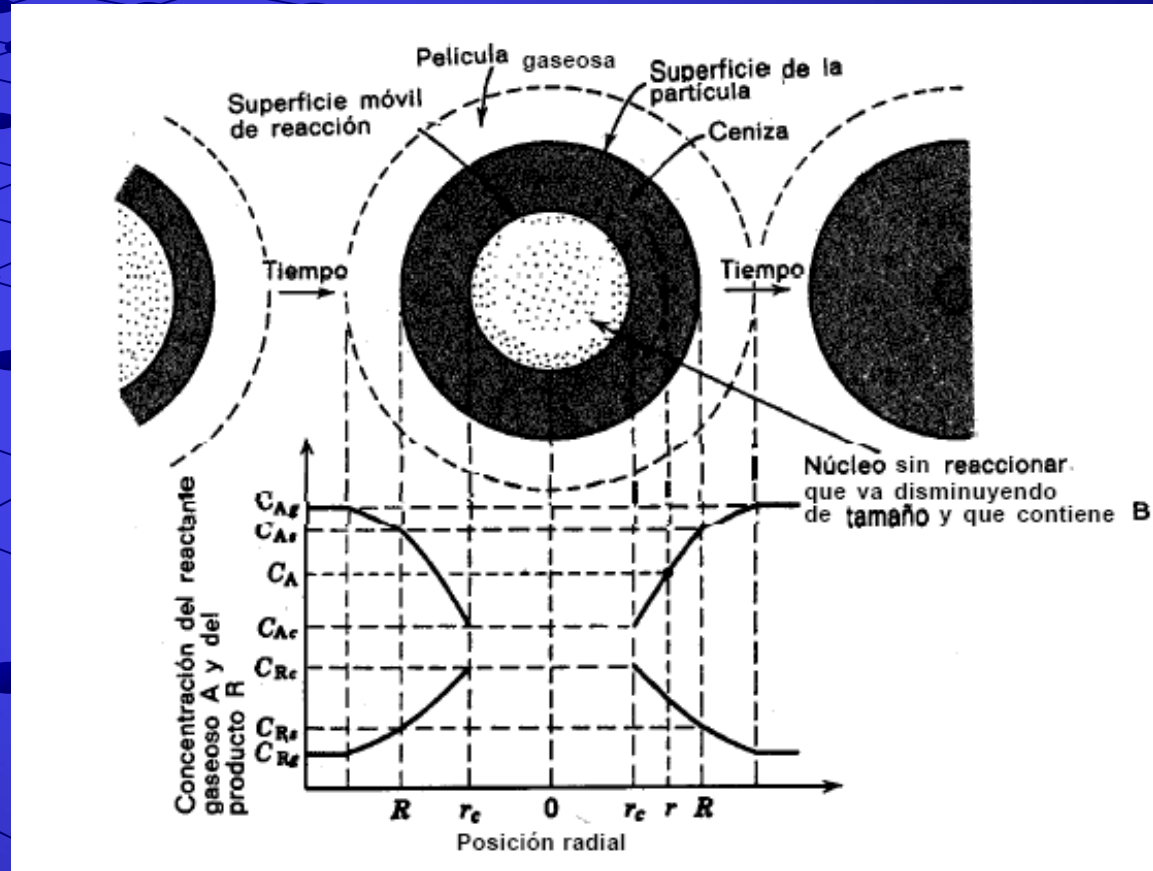


- La capa de reacción se ubica en la capa externa y se dirige hacia el interior dejando capa de cenizas

# MODELOS DEL NUCLEO SIN REACCIONAR PARA PARTICULAS DE TAMAÑO CONSTANTES



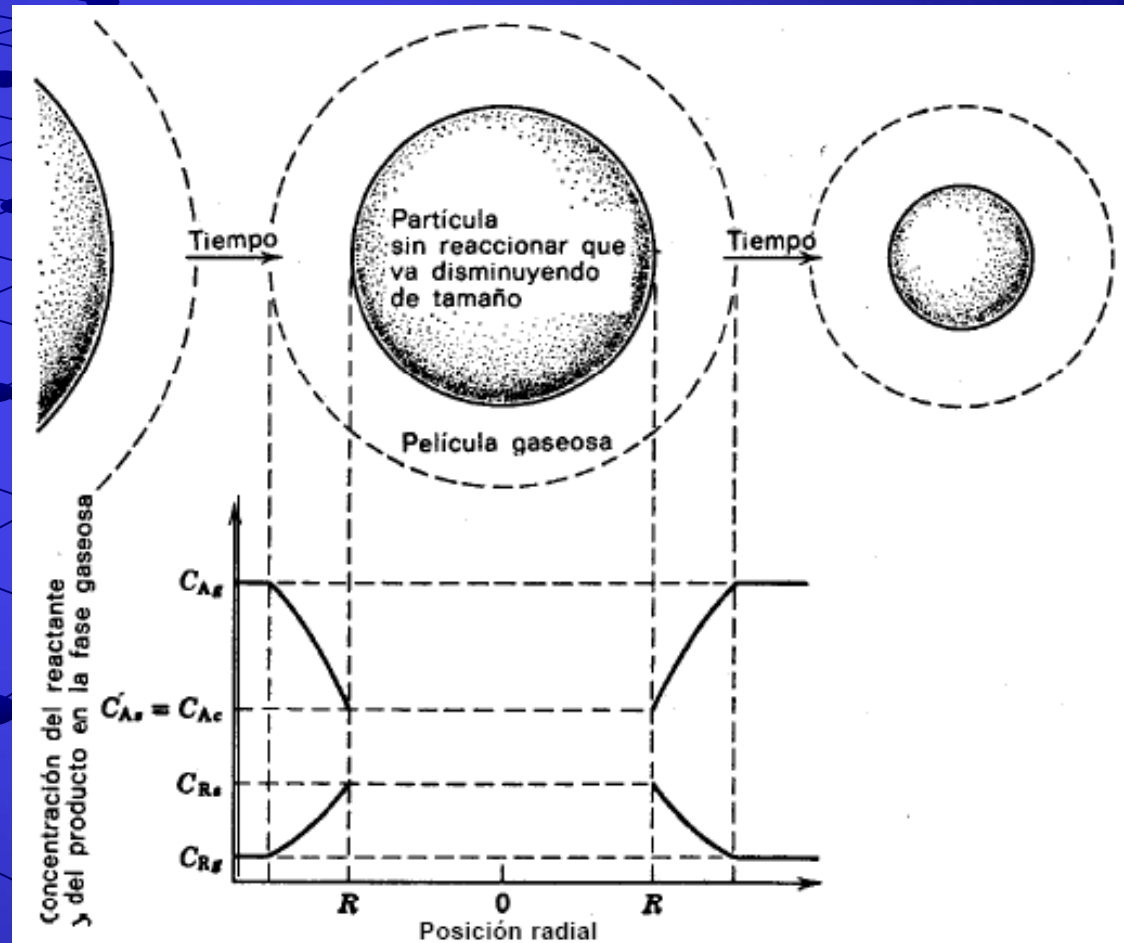
- 1-Difusión de A a través de la película de gas
- 2-Difusión de A a través de la ceniza hasta superficie de reacción
- 3-Reacción de A con la superficie del sólido
- 4-Difusión de R a través de la ceniza hacia afuera
- 5-Difusión de R a través de la capa de gas hacia afuera



# VELOCIDAD DE REACCIÓN PARA PARTÍCULAS DE TAMAÑO DECRECIENTE



- 1-Difusión de A a través de la película de gas
- 2-Reacción de A con la superficie del sólido
- 3-Difusión de R a través de la capa de gas hacia afuera



# Expresiones cinéticas y etapas controlantes

- Etapa controlante Película de gas
- Etapa controlante reacción química

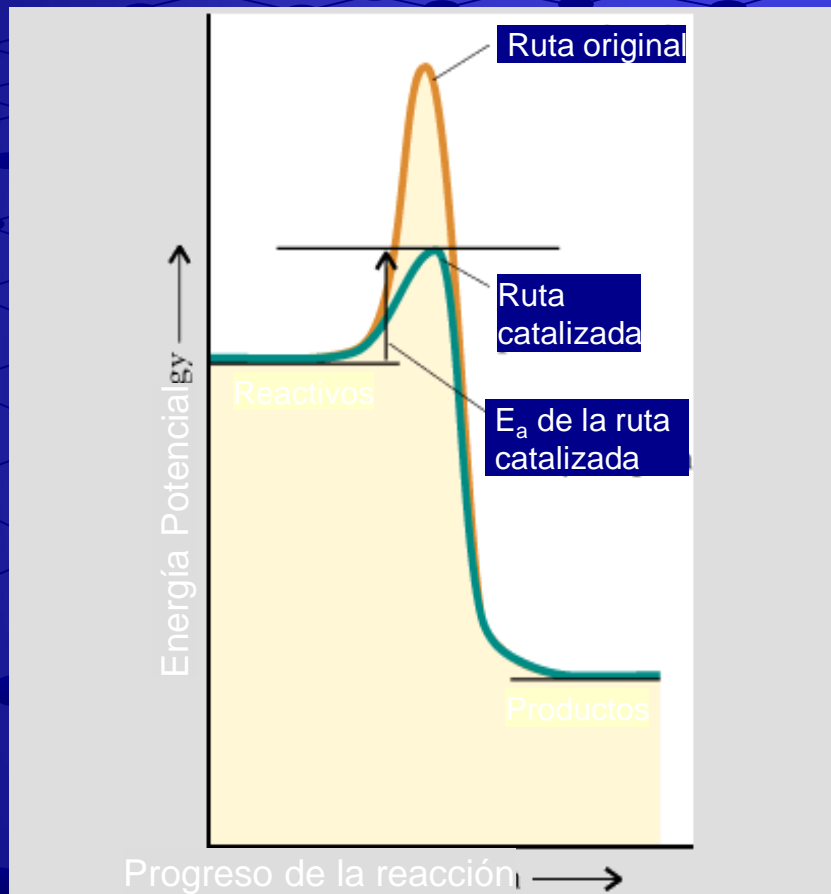
# Reacciones Sólido – Gas catalizadas por sólidos

## ● CATALIZADORES

- Un catalizador es una sustancia que sin estar permanentemente involucrada en la reacción, incrementa la velocidad con la que una transformación química se aproxima al equilibrio.
- Un catalizador es una sustancia que químicamente altera un mecanismo de reacción así como la velocidad total de la misma, regenerándose en el último paso de la reacción



# CATÁLISIS



Un catalizador provee una nueva ruta de reacción con una energía de activación menor, y por lo tanto permite que más moléculas de reactivo crucen la barrera y formen más productos, acelerando la reacción. Notar que  $E_a$  para la reacción inversa disminuye también en la reacción catalizada.

# Aplicaciones

Fe, Ni, Pt, Pd, Ag → reacciones con H--Hidrocarburos  
(Hidrogenación, deshidrogenación, hidrólisis)

NiO, ZnO, MnO<sub>2</sub> → Oxidación, Fácil reacción con O<sub>2</sub>



Sulfuros → moléculas con S





# Ecuaciones cinéticas

## ● Condiciones de contorno:

- La reacción ocurre en la interfase existente entre el gas reactivo y la superficie del catalizador
- Catalizador presente en agregados tipo pastilla porosa o pellet
- Modelo de Conversión progresiva se ajusta más al del núcleo sin reaccionar , pero deben hacerse consideraciones especiales

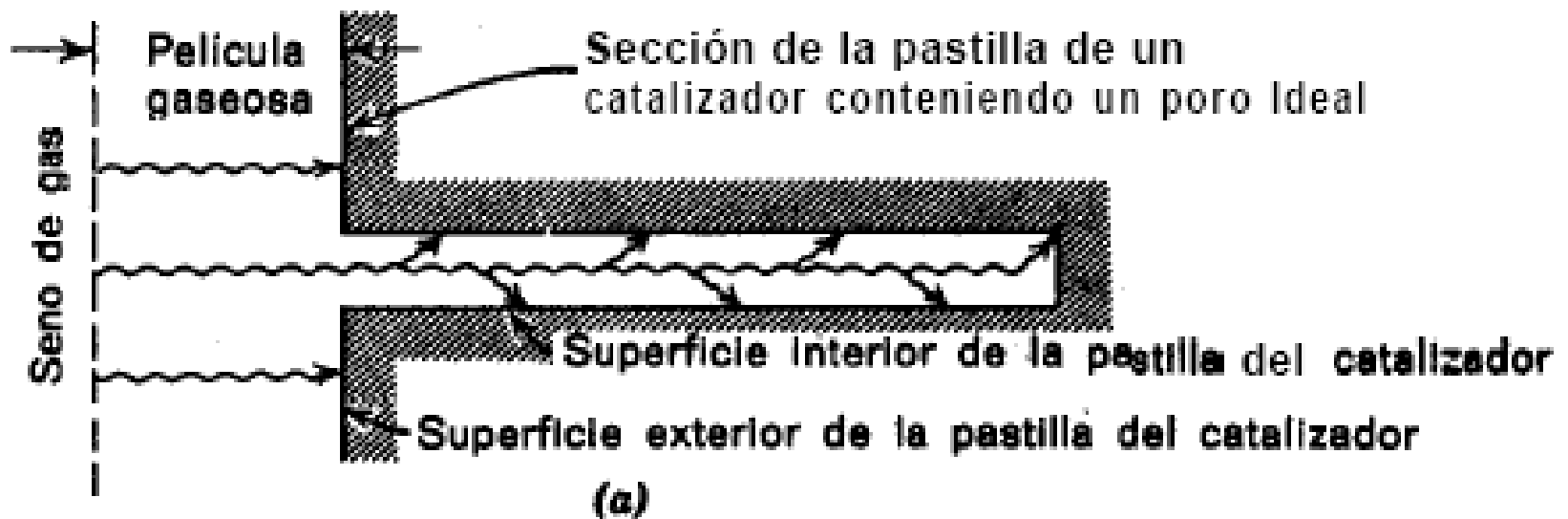
# Modelos de experimentación

## RESISTENCIAS CONTROLANTES

- Resistencia de la película gaseosa: Los reactivos deben fluir a través del gas hacia la superficie exterior del catalizador
- Resistencia a la difusión dentro de los poros: El área es mayor dentro del catalizador por lo que los reactivos deben circular por ellos.
- Resistencia en la superficie: Los reactivos deben ligarse a la superficie del catalizador
- Resistencia de poros al flujo de producto
- Resistencia gaseosa al flujo de producto
- Resistencia al flujo de calor: El flujo de calor puede ser lento y perder isotermita el sistema, provocando cambios en la velocidad de reacción

# Modelo ideal

- Consideramos flujo de reactantes dentro de un poro ideal



# Caso 1

## Etapa controlante película de gas

- La velocidad de difusión en los poros o en los efectos de superficie es mayor que la de la capa gaseosa
- La VELOCIDAD DE REACCIÓN es proporcional a la diferencia de concentración del reactivo en el gas y la concentración del reactivo en equilibrio en la superficie de sólido.

# Caso 2

## Etapa controlante fenómeno de superficie

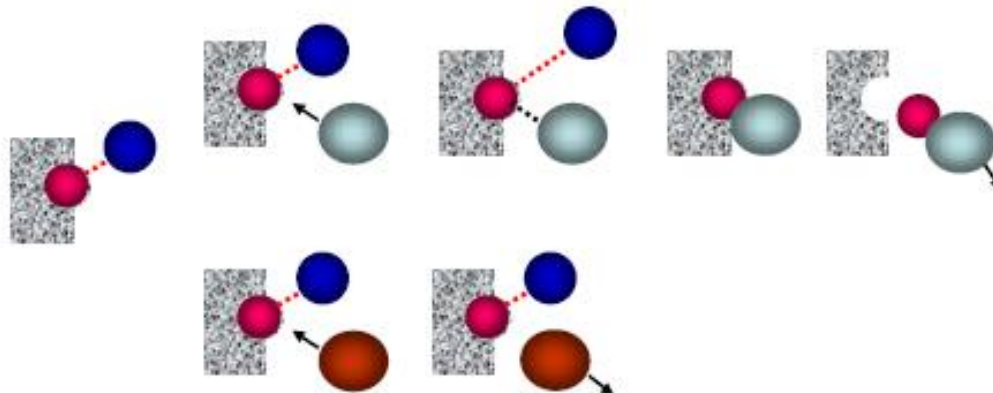
- 1º - Adsorción de una molécula en la superficie que queda ligada a un centro activo
- 2º - reacciona con otra molécula situada adyacente o con una procedente de la corriente gaseosa o se descompone en ese lugar
- 3º - Los productos se desorben desde la superficie, dejando el centro activo libre

### CENTROS ACTIVOS:

#### Actividad



#### Selectividad





# COMPONENTES DE UN CATALIZADOR

*Sustancia activa* (elemental ó compuesta).

Metales de transición.

Cerámicas oxídicas: óxidos simples, óxidos mixtos.

Cerámicas no oxídicas: carburos, nitruros.

Cerámicas silíceas y no silíceas.

Polímeros y compósitos.

*Soporte*: cerámicas, polímeros (naturales, sintéticos).

*Aditivos*: promotores, rellenos, ligantes, matrices.



# Formas de estructuras catalíticas

