

CÁTEDRA:

**PROCESAMIENTO DE
HIDROCARBUROS**

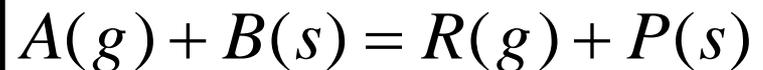
REACCIONES HETEROGÉNEAS CATALIZADAS Y NO CATALIZADAS

Autor: Ing. Jorge Nozica

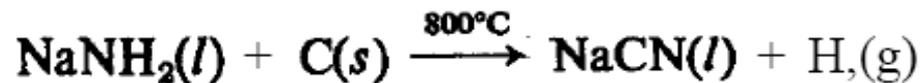
CINETICA DE LAS REACCIONES HETEROGÉNEAS

SISTEMAS HETEROGENEOS:

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



Cianuro sódico a partir de amida



Reacciones Heterogéneas No Catalíticas

ECUACIÓN CINÉTICA

- Generalmente interviene más de un proceso
- Incorporan etapas de transporte físico y reacción.
- Combinar cinéticas de etapas diferentes y de fases diferentes
- Encontrar la velocidad GLOBAL DEL PROCESO

REACCIONES HETEROGÉNEAS SÓLIDO – FLUIDO NO CATALÍTICAS

- El cambio Global implica efectuar sucesivamente un número de etapas
- Las etapas de reacción transcurren en serie, por lo que también sus resistencias
- Al combinar velocidades de reacción todas deben ser definidas bajo la misma base: Área de la superficie normal de transferencia

REACCIONES HETEROGÉNEAS SÓLIDO – FLUIDO NO CATALÍTICAS

● Velocidad de
transporte de materia

$$Q_{transporte A} = \frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt}$$

● Velocidad de
Reacción

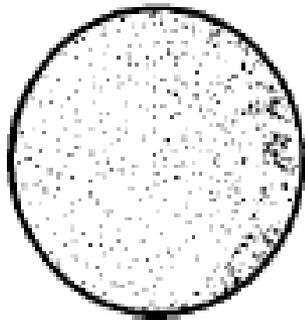
$$Q_{reacción A} = \frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = r_A''$$

REACCIONES SÓLIDO – FLUIDO

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

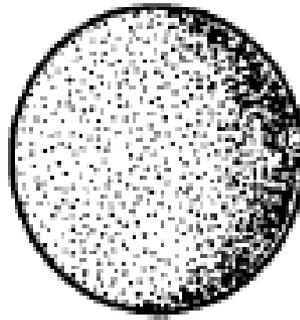
Partículas que no cambian su tamaño

Partícula inicial
que no ha
reaccionado



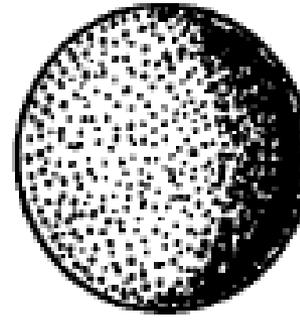
Tiempo
→

Partícula
que ha reaccionado
parcialmente



Tiempo
→

Partícula
que ha reaccionado
completamente

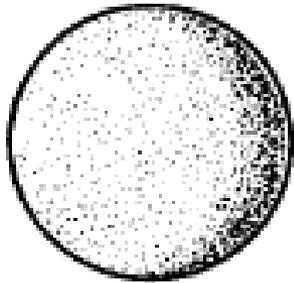


La partícula final
es dura, consistente
y no ha cambiado
de tamaño

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

Partículas que cambian su tamaño

Partícula inicial
que no ha
reaccionado



Tiempo



Tiempo



Tiempo



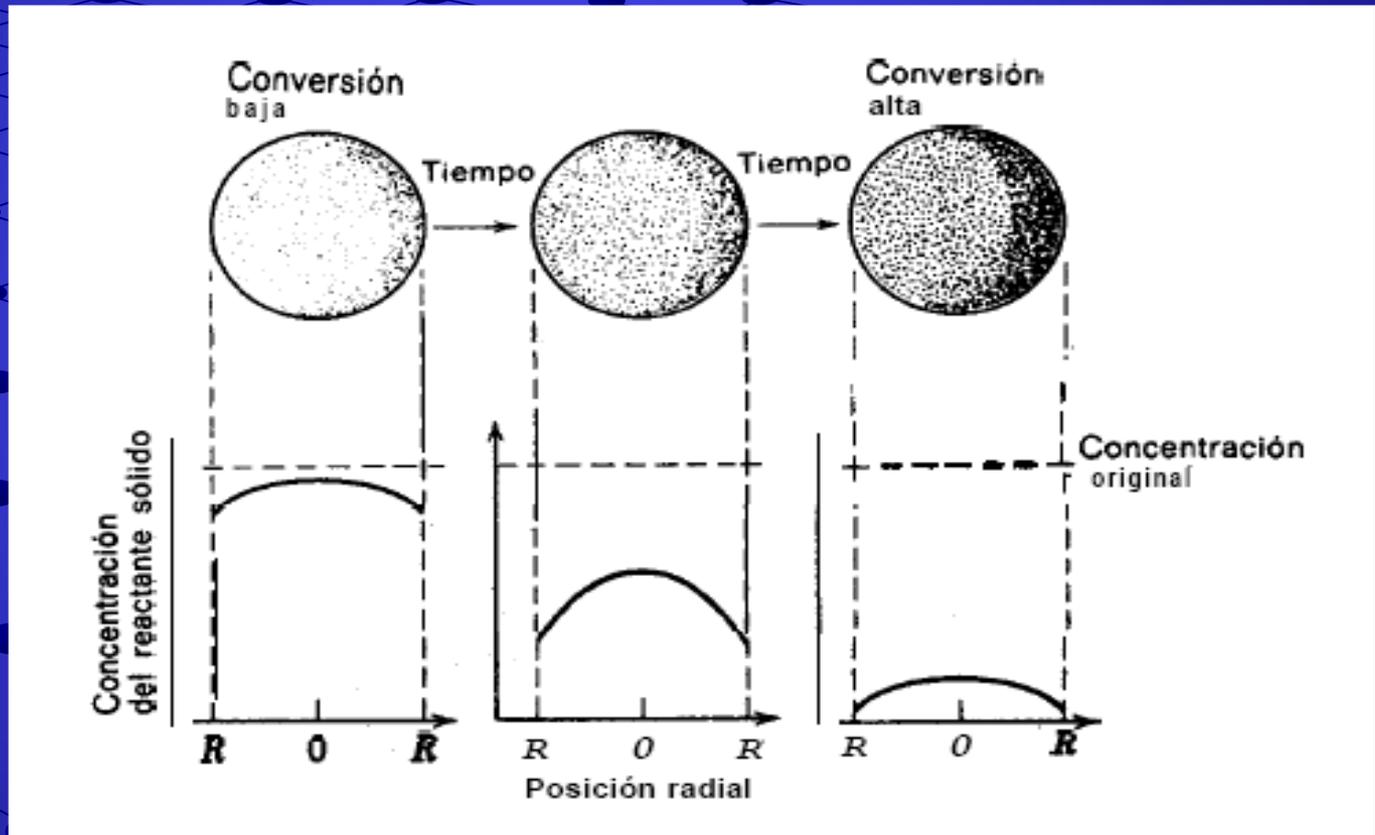
La partícula
disminuye de tamaño
con el tiempo
y finalmente desaparece

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

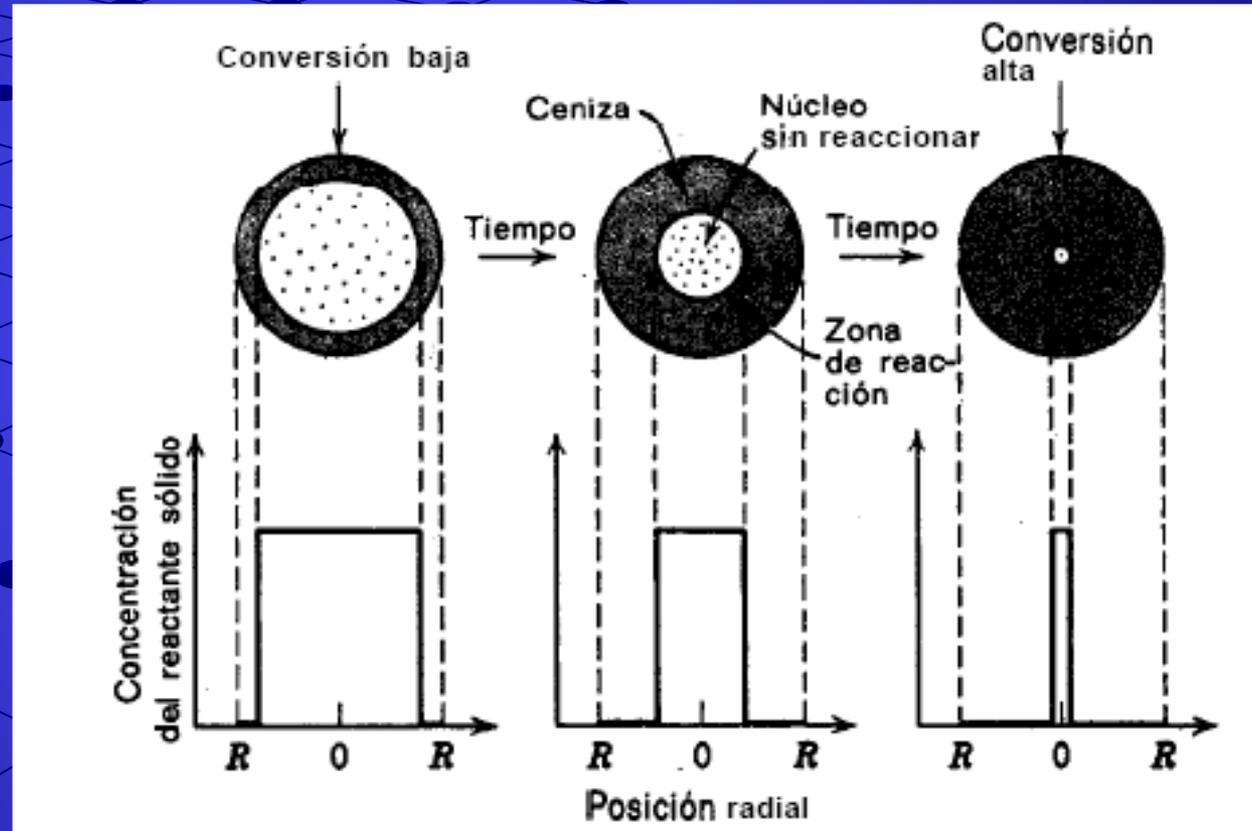
CONVERSIÓN PROGRESIVA



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

MODELOS DE ESTUDIO

● NUCLEO SIN REACCIONAR

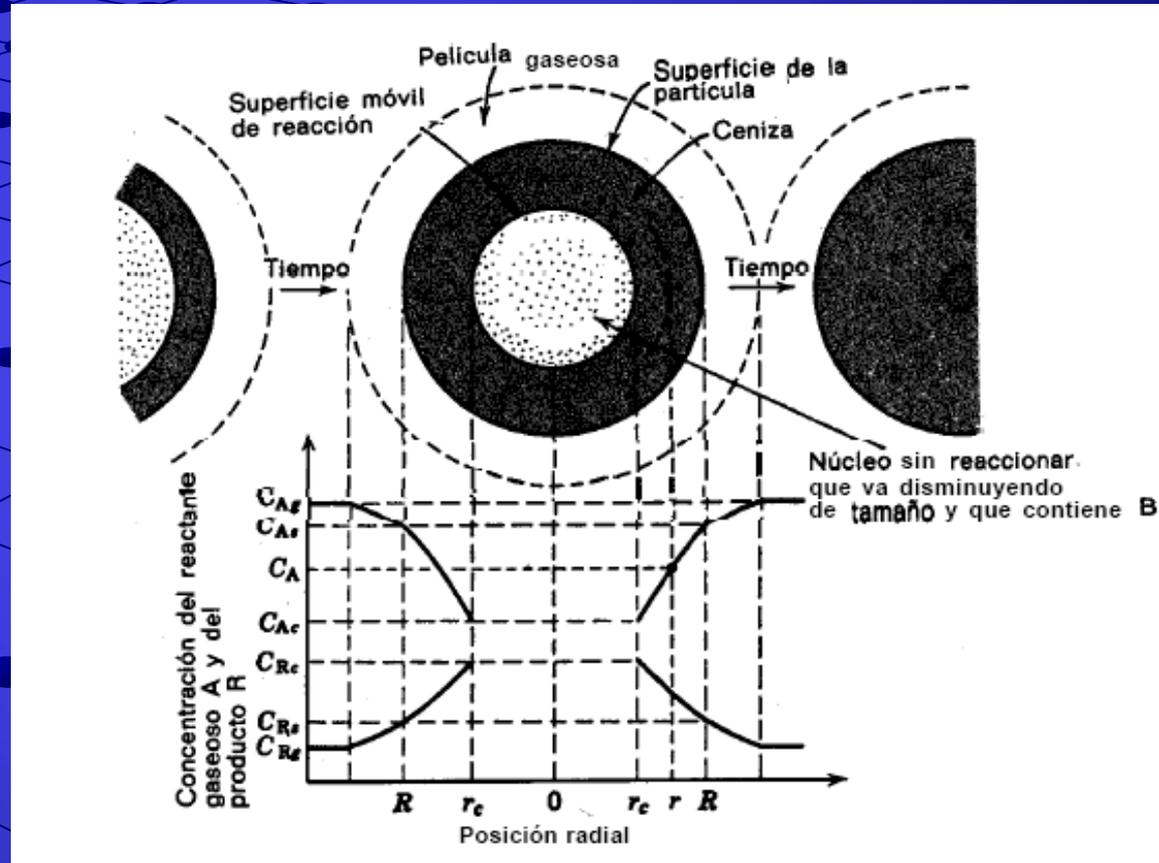


- La capa de reacción se ubica en la capa externa y se dirige hacia el interior dejando capa de cenizas

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



Etapa de Control: película gaseosa

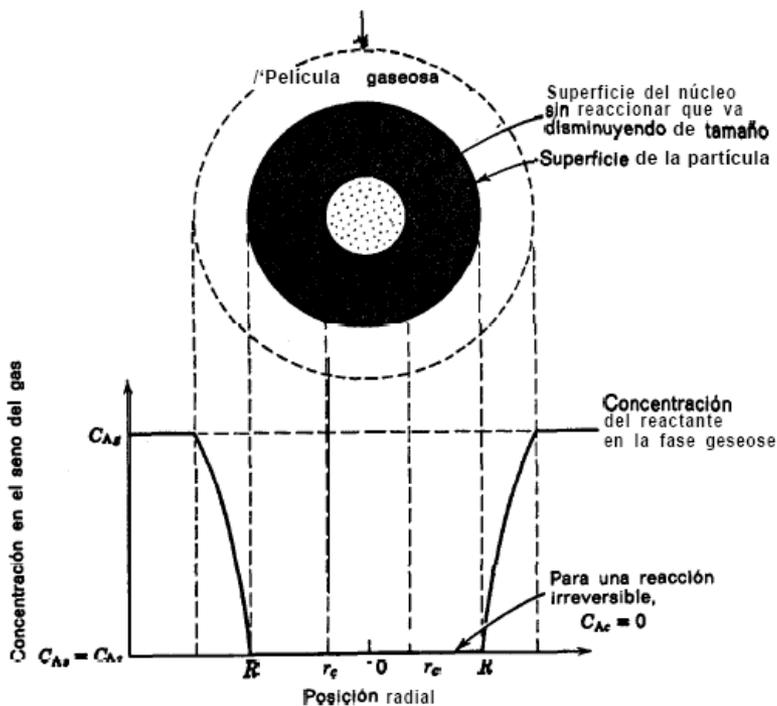
Condiciones:

- No existe reactante en la superficie del sólido
- Consideramos área externa como área de cálculo

$$dNB = bdNA$$

$$\frac{1}{S_{ext.}} \frac{dNB}{dt} = \frac{bdNA}{4\pi R^2 dt} = bkg(CAg - CA_s)$$

$$t = \rho_B \frac{R}{3bkgCAg} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^3 \right]$$



Etapa de Control: película gaseosa

● Condiciones:

- Cuando $t = \tau$
- $r = 0$

● Radio sin reaccionar
en función del tiempo

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3bkgCAg}$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^3$$

Etapa de Control: Difusión en ceniza

● Análisis en dos etapas:

- Descripción de la reacción parcial de una partícula
- Utilizar esta expresión e integrarla entre $r=0$ y $r=R$

● Condición de contorno:

- Suposición del núcleo sin reaccionar estacionario respecto al gradiente de $A =$ velocidad de difusión constante para cualquier posición es constante

Por que?

La velocidad de disminución del tamaño del núcleo es 1000 veces menor que la velocidad de desplazamiento de A a la capa sin reaccionar

Etapa de Control: Difusión en ceniza

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi R^2 Q_{As} = 4\pi r_c^2 Q_{Ac} = \text{constante}$$

- Difusión intermolecular , aplicamos ley de Fick

$$Q_A = \mathcal{D}_e \frac{dC_A}{dr}$$

Reemplazando

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 \mathcal{D}_e \frac{dC_A}{dr} = \text{constante}$$

Etapa de Control: Difusión en ceniza

Resolviendo la ecuación diferencial

$$-\frac{dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi \mathcal{D}_e C_{A0}$$

Condiciones de una partícula para un punto r_c

Etapa de Control: Difusión en ceniza

2º Etapa de análisis

Considerando la suposición realizada en película de gas para definir NA en función de r, se sustituyen variables e integran ecuación dNA/dt

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{A0}} \left[1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \right]$$

Etapa de Control: Difusión en ceniza

2º Etapa de análisis

Cdo $r=0$; $t=\tau$

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{Ae}}$$

Tiempo para conversión completa

Etapa de Control: Difusión en ceniza

Expresión de tiempo fraccional

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3$$

Etapa de Control REACCION QUIMICA

- La cantidad de sustancia reactante es proporcional a la superficie disponible de núcleo sin reaccionar
- Es independiente de cualquier presencia de cenizas

Velocidad de reacción para la superficie del núcleo es:

$$-\frac{1}{4\pi r_c^3} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = bk_s C_{A_g}$$

Etapa de Control REACCION QUIMICA

Expresando NB en función de la disminución del radio r

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \rho_B 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = -\rho_B \frac{dr_c}{dt} = bk_s C_{A0}$$

Integrando en $r=0$ y $r=R$

$$t = \frac{\rho_B}{bk_s C_{A0}} (R - r_c)$$

El tiempo fraccional viene dado por

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R}$$

Limitaciones del modelo del núcleo sin reaccionar

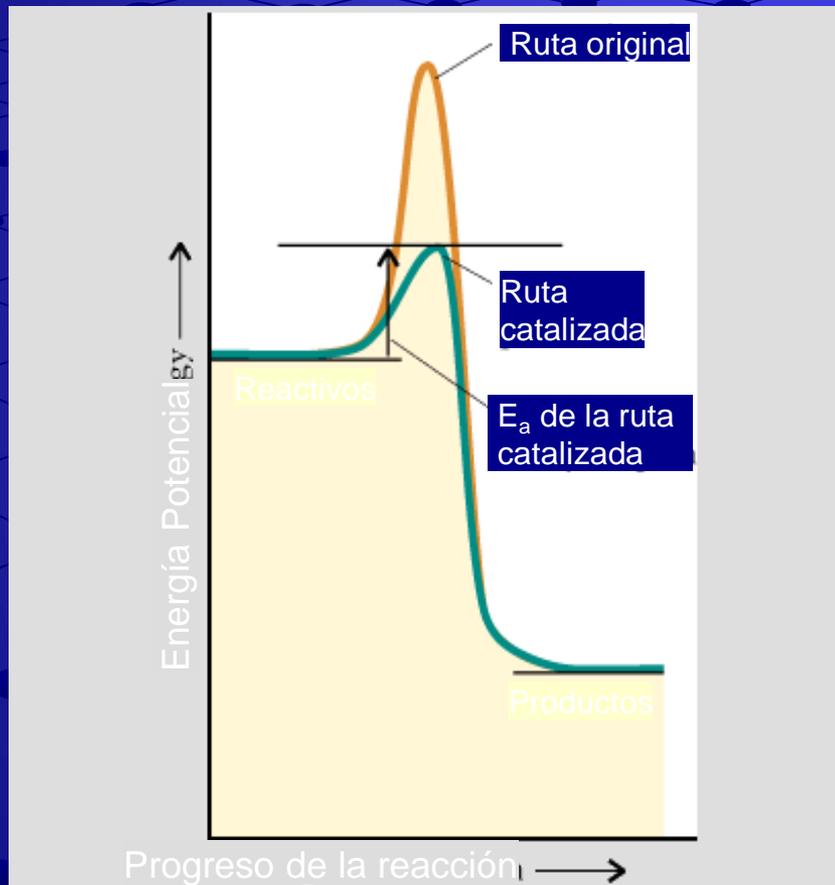
- La reacción puede efectuarse a lo largo de un frente difuso
- Reacciones exotérmicas rápidas pueden generar gradientes de temperatura dentro de la partícula o hacia el seno del fluido modificando el patrón
- Reacciones lentas con sólido muy poroso se ajusta mejor el modelo progresivo
- Cuando el sólido se convierte por acción del calor sin necesidad de contacto con el gas ej cocción de pan o ladrillos

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, MnO₂ → Oxidación, Fácil reacción con O₂



Sulfuros → moléculas con S



Ecuaciones cineticas

● 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

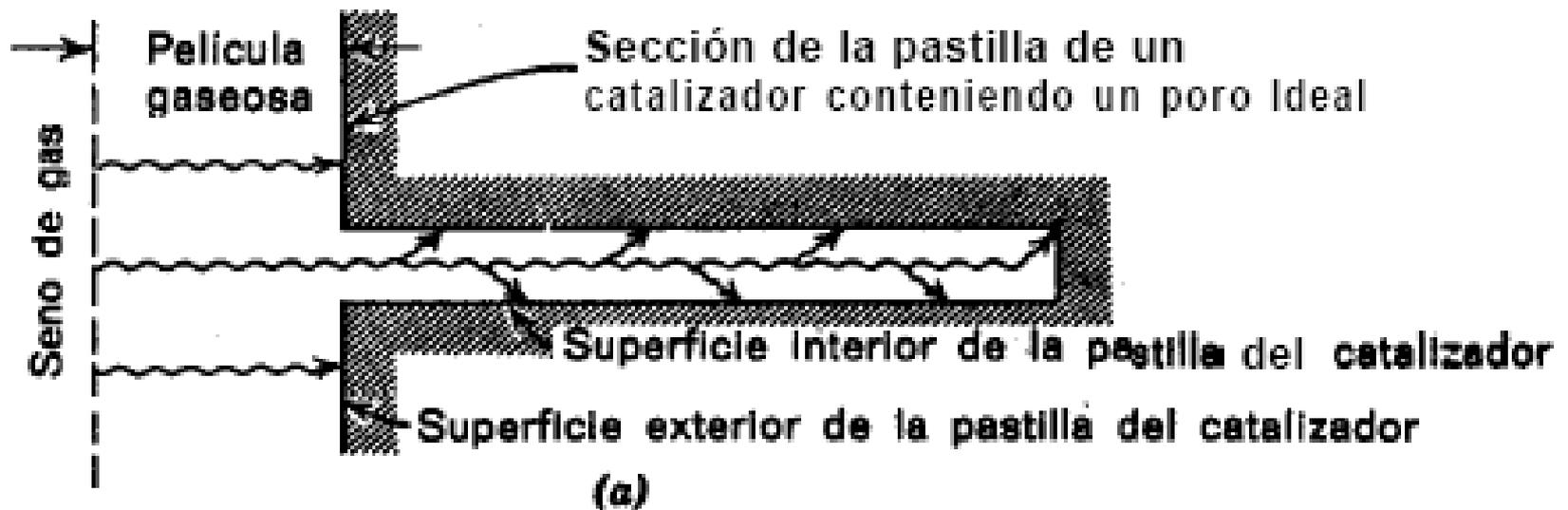
Modelos de experimentación

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



Efecto Combinado de las resistencias

- En el poro, las resistencias presentan comportamiento en serie o paralelo exclusivo
- Los modelos aplicados a reacciones no catalíticas conducen a errores de interpretación
- Las resistencias a la película gaseosa y de reacción en la superficie pueden ser consideradas individuales
- La resistencia en los poros no puede considerarse independiente

Etapa controlante película de gas

- La velocidad de difusión en los poros o en superficie es mayor que la de la capa gaseosa
- La expresión de velocidad/sup ext

$$-\frac{1}{L} \frac{dN_A}{dt} = k_g(C_{Ag} - C_{Ae})$$

C_{Ae} : Concentración de A en equilibrio en la superficie

k_g : obtenido de correlaciones adimensionales, idem que reacciones no catalíticas

Fenómeno de superficie

● TEORIA DE LOS CENTROS ACTIVOS

1º - Adsorción de una molécula en la superficie y 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

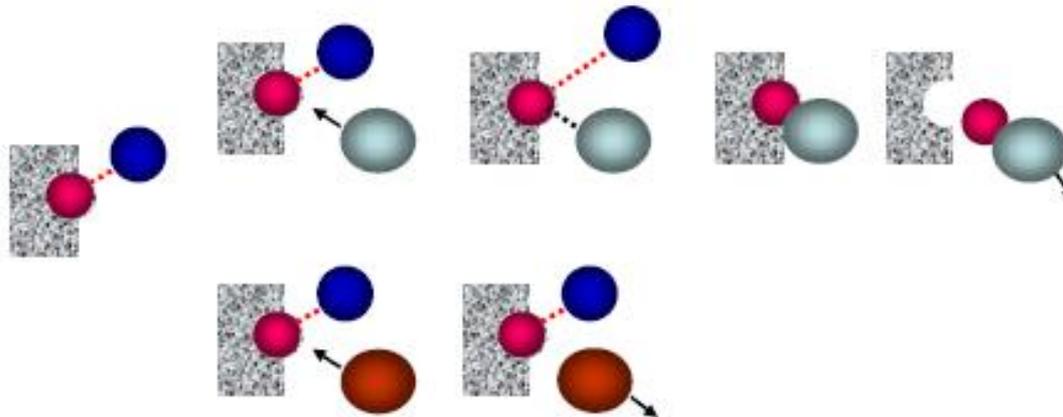
Fenómeno de superficie

CENTROS ACTIVOS:

Actividad



Selectividad



Expresiones cinéticas

$$\text{velocidad de reacción} = \frac{\text{(término cinético)(potencial o desplazamiento del equilibrio)}}{\text{(termino de resistencia)}}$$

ESTE TIPO DE ECUACIONE CINETICAS LLEVA A ENCONTRAR ECUACIONES DIFERENCIALES QUE SE AJUSTAN A CADA ETAPA CONTROLANTE, POR LO QUE SU RESOLUCIÓN MATEMÁTICA MUCHAS VECES VIENE ACOMPAÑADA DE LIMITACIONES DEL MODELO APLICADO

Limitaciones de los mecanismos y Modelos

- La determinación del mecanismo no asegura la ausencia del error experimental o lo engorroso que suele ser determinar los parámetros que lo componen
- Extrapolar a regiones no investigadas puede enmascarar la incidencia de otras resistencias
- Se aconseja utilizar ecuaciones sencillas de primer orden para poder combinar resistencias y sustituir los múltiples coeficientes de la ecuación de velocidad global
- **ES CORRECTO UTILIZAR LA EXPRESIÓN DE VELOCIDAD MÁS SENCILLA QUE MEJOR REPRESENTA LOS DATOS**

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

