

Tema VII: Introducción a las Reacciones Heterogéneas

Clasificación de las reacciones químicas en función del número de fases:

Homogéneas o monofásicas: homogeneidad, isotropía

Líquidos miscibles, gases, sólidos disueltos en un mismo disolvente

Ej. Formación y descomposición del ozono en la estratosfera

Heterogéneas o polifásicas: heterogeneidad, anisotropía

G-L, L-L, G-S, L-S, S-S, G-L-S, L-L-S

**el sólido puede ser un reactivo o un catalizador*

**Importan mucho los fenómenos de transporte*

G-L: Alquilación de fenol

L-L: Obtención de biodiesel por transesterificación de aceite y metanol

G-S: Oxidación de SO₂, coquización, reformado para mejora de gasolinas...

L-S: Tratamiento ácido de minerales, isomerización de fructosa a glucosa

S-S: Reacciones de reducción de menas metálicas con coque (alto horno)

G-L-S: Tratamiento de aguas por oxidación catalítica avanzada

L-L-S: reacciones L-L con catalizador sólido, i.e., esterificaciones, acilaciones...

Tema VII: Introducción a las Reacciones Heterogéneas

Fenómenos en sistemas homogéneos en reacción:

Convección: Los reactivos y productos solvatados (fase condensada con disolvente) o no (fase gaseosa, sistemas "solventless") se mueven en el seno de la fase impulsados por líneas de corriente (escala de tiempo: milisegundos).

Choque orientado: Los reactivos chocan entre si con diferente energía y orientación: solo unas pocas colisiones son efectivas (teoría de la colisión) (escala de tiempo: milisegundos).

Reacción química: Los choques efectivos llevan al complejo intermedio activado (máxima energía)(teoría del complejo activado). Este evoluciona a los productos (sistemas no catalíticos) o a otros complejos (algunos sistemas catalíticos)

(escala de tiempo: desde décimas de segundos).

Transmisión de calor: se busca que sea rápida para operar en condiciones isoterma. + fácil cuando hay transporte turbulento (convección).

Las reacciones químicas son los fenómenos lentos
LA REACCIÓN QUÍMICA CONTROLA EL PROCESO

Tema VII: Introducción a las Reacciones Heterogéneas

Fenómenos en sistemas heterogéneos en reacción:

Convección: Los reactivos y productos solvatados (fase condensada con disolvente) o no (fase gaseosa, sistemas "solventless") se mueven en el seno de la fase impulsados por líneas de corriente (escala de tiempo: milisegundos).

Difusión: Las moléculas chocan entre si, con moléculas de disolvente, con moléculas de la interfase sin que haya reacción química: transporte molecular en la(s) capa(s) límite laminar(es). (escala de tiempo: desde décimas de segundo).

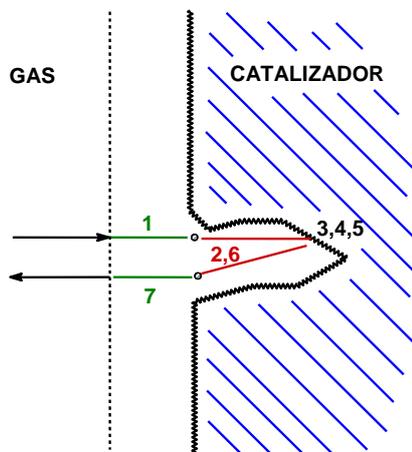
Intercambio de materia y calor entre fases: las moléculas pasan de una fase a otra por diferencias de volatilidad o de solubilidad (destilación, extracción, absorción y adsorción)(escala de tiempo: desde décimas de segundo). La isothermicidad depende de que la TQ sea rápida, está de que la fluidodinámica sea turbulenta (no siempre posible).

Reacción química: Los choques efectivos llevan al complejo intermedio activado (máxima energía) (teoría del complejo activado). Este evoluciona a los productos (sistemas no catalíticos) o a otros complejos (algunos sistemas catalíticos)(escala de tiempo: desde décimas de segundo).

Varios fenómenos pueden controlar el proceso
EXISTEN VARIOS REGIMENES DE OPERACIÓN

Tema VII: Introducción a las Reacciones Heterogéneas

Un ejemplo: sistema S-G siendo el sólido un catalizador



- 1) Difusión de reactivos hasta la superficie del catalizador (transporte externo: en serie con otros fenómenos)
- 2) Difusión de los reactivos dentro del poro (transporte interno) (en serie-paralelo con RQ)
- 3) Adsorción de reactivos en la superficie del poro.
- 4) Reacción química en el sitio activo($\Rightarrow -\Delta H_r$).
- 5) Desorción del producto del sitio activo.
- 6) Difusión de los productos fuera del poro (T. interno)
- 7) Difusión de los productos fuera de la superficie del catalizador (T. externo)

Transmisión de calor: paralela a la transferencia de materia. Existe transporte externo e interno.

Tema VII: Introducción a las Reacciones Heterogéneas

Comparación entre los diferentes tipos de catálisis:

	<i>Cat. Homogénea</i>	<i>Cat. Heterogénea</i>	<i>Cat. Enzimática</i>
Condiciones de reacción	Suaves	Severas	Suaves
Separación de productos y cat.	Difícil	Fácil	Media (membranas)
Recuperación del catalizador	Caro	No Requiere	Depende del coste
Estabilidad térmica catalizador	Baja	Alta	Baja
Tiempo de vida del catalizador	Variable	Alto	Bajo-medio
Actividad	Alta	Variable	La más alta
Selectividad	Alta	Media-baja	Muy alta-media
Sensibilidad al envenenamiento	Baja	Alta	Alta
Determinación de propiedades estéricas y electrónicas	Viable	Muy Difícil	Muy Difícil
Determinación del mecanismo	Frecuente	Muy Difícil	Planteable
Problemas de difusión	Bajos	Importantes	Considerables

Tema VII: Introducción a las Reacciones Heterogéneas

Algunas reacciones de interés industrial catalizadas por sólidos

Reactivo	Producto	Catalizador	Producción
Crudo de Petróleo	Combustibles	Pt/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ o zeolitas	1•10 ⁹ Tm/año
SO ₂ , O ₂	H ₂ SO ₄	V ₂ O ₅	1,4•10 ⁸ Tm/año
N ₂ , H ₂	NH ₃	Fe	9•10 ⁷ Tm/año
NH ₃ , O ₂	HNO ₃	Pt-Rh	2,5•10 ⁷ Tm/año
CO, H ₂	CH ₃ OH	Cu-ZnO	1,5•10 ⁷ Tm/año
C ₂ H ₄ , O ₂	Óxido de etileno	Ag	1•10 ⁷ Tm/año
Aceites vegetales insaturados, H ₂	Aceites vegetales hidrogenados	Ni	8•10 ⁶ Tm/año
C ₂ H ₄	Polietileno	Cr(II), Ti (III)	6•10 ⁶ Tm/año
CH ₃ OH, O ₂	Formaldehído	Óxidos mixtos Fe-Mo	5•10 ⁶ Tm/año

Tema VII: Introducción a las Reacciones Heterogéneas

Aplicaciones reactores fluido-sólido:

Lechos fijos

catalíticos G-S

Reformado

Hidrotratamiento

Oxidación de SO_2

Obtención de NH_3

Obtención de HNO_3

Lechos móviles G-S

Craqueo TCC (catalítico)

Coquización (no catalítico)

Lechos fluidizados G-S

Craqueo FCC (catalítico)

Gasificación de carbón (no catalítico)

Óxido cálcico (horno de cuba)

Lechos rotatorios G-S

Obtención del clinker de cemento

Tostación de piritas

Reducción/calcinación menas metálicas

Descomposiciones de sulfatos y carbonatos

Lechos descendentes G-S

Reducción/calcinación menas metálicas

Óxido cálcico (horno de cuba)

Carbón activo (pirólisis)

Tanques "slurry" (L-S)

Nitrocelulosa y otras celulosas

Reducción de nitrobeneno

Producción de ácido salicílico

Tema VII: Introducción a las Reacciones Heterogéneas

Reacciones G-S o L-S

El sólido es un catalizador: suele ser un sólido poroso (la velocidad se refiere a él)

Si no hay desactivación $r=f(k_j, C_i, P_i) \therefore k_j=\text{cte}$ e $i=\text{reactivos en fase fluida}$

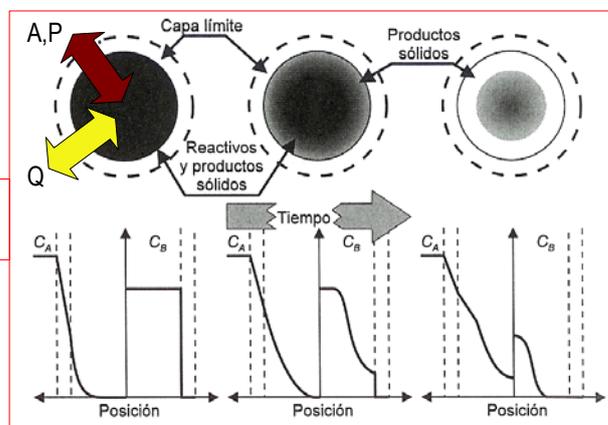
Si hay desactivación $r=f(k_j, C_i, P_i) \therefore k_j=f(t)$ e $i=\text{reactivos en fase fluida}$

El sólido es un reactivo: el sólido puede ser poroso (lo normal) o no.

$r=f(k_j, C_i, P_i) \therefore i=\text{sólido, reactivos en fase fluida}$

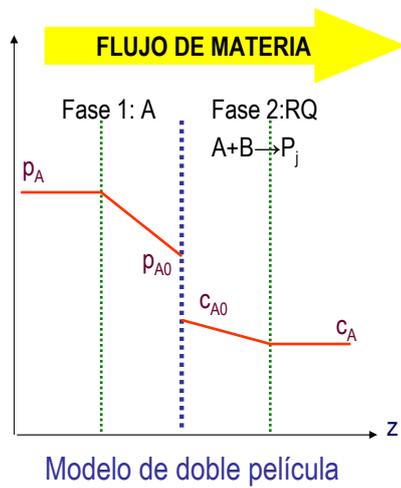
Reactivo B: reactivo sólido

Reactivo A: reactivo en fase fluida



Tema VII: Introducción a las Reacciones Heterogéneas

Reacciones L-G o L-L



Determinar la fase en la que se produce la reacción:
 Las velocidades se refieren al volumen de la fase reactiva o al área interfacial relativa ($a=A/V$).

Posibles situaciones:

- a) RQ es muy rápida: se da en la película en torno a la interfase. Interesa a muy alta (fuerte agitación, rellenos sólidos).
- b) RQ lenta o moderada: se da en una de las fases en contacto. Interesa V (fase reactiva) elevado.
- c) RQ muy lenta: fase 2 saturada en reactivo A mientras exista fase 1. Simplificación del modelo cinético para A en la fase 2 (referencia).

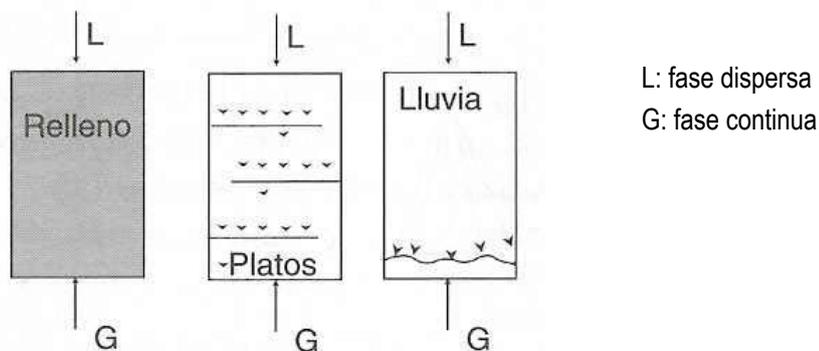
Tema VII: Introducción a las Reacciones Heterogéneas

Reactores fluido-fluido:

Hold-up (h_L): es la fracción de fase líquida donde se da la reacción. Marca el τ_r .

Área interfacial (a): marca la velocidad de transferencia de materia entre fases.

Columnas (para reacciones rápidas, a máxima para maximizar transf.materia)

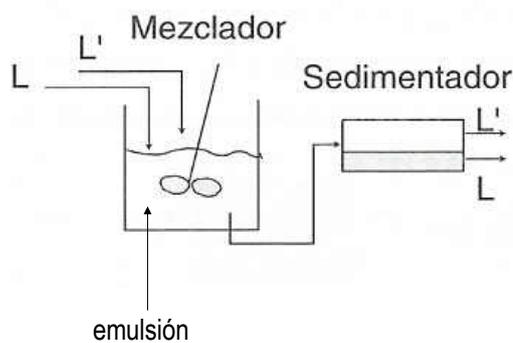


Tema VII: Introducción a las Reacciones Heterogéneas

Reactores fluido-fluido:

(para reacciones lentas, h_L y tiempo de residencia máximos)

Tanques



L: fase continua
G: fase dispersa

Columnas



G
L
•Burbujeo
•Air-lift

Tema VII: Introducción a las Reacciones Heterogéneas

Aplicaciones reactores fluido-fluido:

Tanques L-L

Esterificaciones

Colofonia, p.ej.

Polimerizaciones

poliamidas, p.ej.

Tanques G-L

Oxidaciones

Xileno, Tolueno, etileno

Cloraciones

Alquilaciones

Hidrogenaciones

Grasas, p.ej.

Columnas lluvia (G-L)

Anhídrido acético

Ácido fosfórico

Columnas

película descendente (G-L)

Sulfonación de ácidos grasos

Sulfonación de olefinas

Columnas

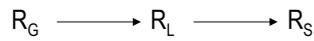
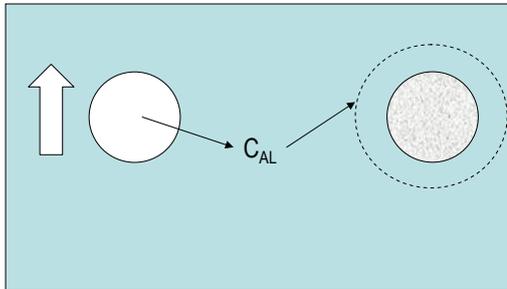
de platos y relleno (G-L)

Oxidación de cumeno

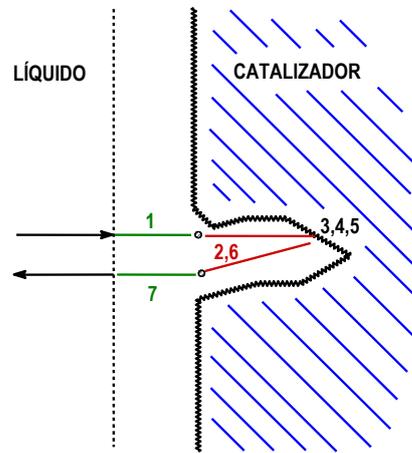
Cloración de etileno

Tema VII: Introducción a las Reacciones Heterogéneas

Reacciones G-L-S



Presencia de gradientes de C y T

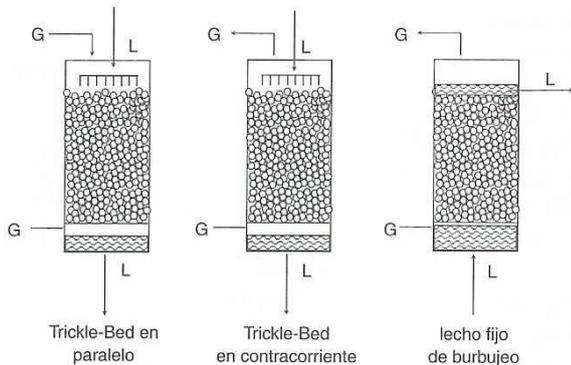


Tema VII: Introducción a las Reacciones Heterogéneas

Reactores trifásicos:

partículas finas (a alto, coste energético alto)

Lecho fijo



L: fase dispersa
S: fase continua (RQ)
G: fase continua

L: fase continua (RQ)
S: fase continua
G: fase dispersa

Aplicaciones "trickle bed" (a↑↑)

Hidrosulfuración

(catalizador Co-Mo-Al₂O₃)

Hidrogenación

Anilina sobre Ni

Benceno

Hidrogenitrogenación

Oxidación

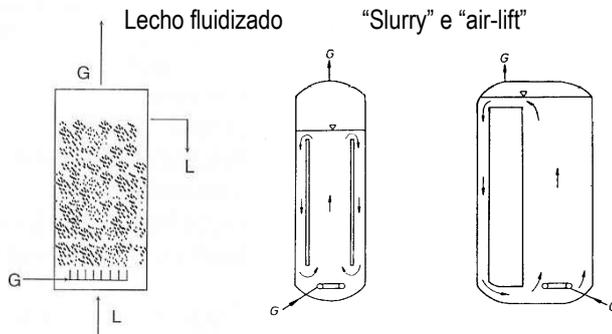
Cumeno

SO₂ sobre carbón

Tema VII: Introducción a las Reacciones Heterogéneas

Reactores trifásicos:

partículas finas (a alto, coste energético alto)



L, S: fases dispersas (RQ)

G: fase continua

G, S (RQ): fases dispersas

L: fase continua

Aplicaciones "slurry" ($V_{\text{fluido}} \uparrow \uparrow$)

Hidrogenación

De ácidos grasos con Ni soportado

De glucosa con Ni-Raney

Etilación

Acetileno y formaldehído

sobre CaCl_2 soportado

Oxidación

Etileno con PdCl_2 -carbón

SO_2 en agua sobre carbón