

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).

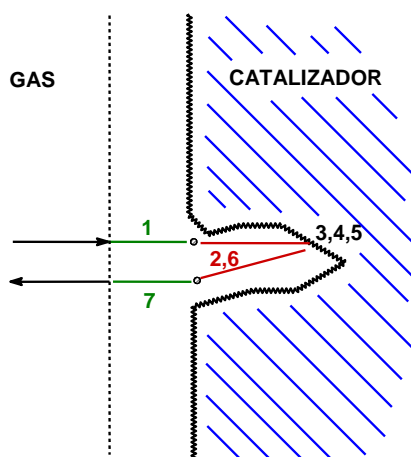
Intercambio de materia y calor entre fases: las moléculas pasan de una fase a otra por diferencias de volatilidad o de solubilidad (destilación, extracción, absorción y adsorción)(escala de tiempo: desde décimas de segundo). La isothermicidad depende de que la TQ sea rápida, está de que la fluidodinámica 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 $i = \text{reactivos en fase fluida}$

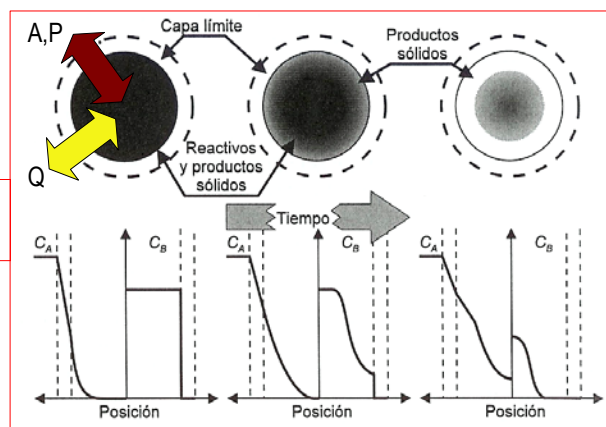
Si hay desactivación $r=f(k_j, C_i, P_i) \therefore k_j = f(t)$ e $i = \text{reactivos en fase fluida}$

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

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

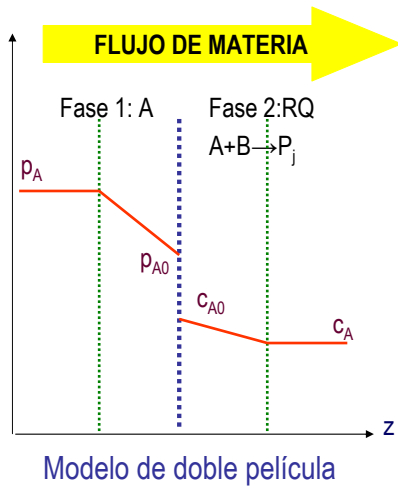
Reactivo B: reactivo sólido

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:

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

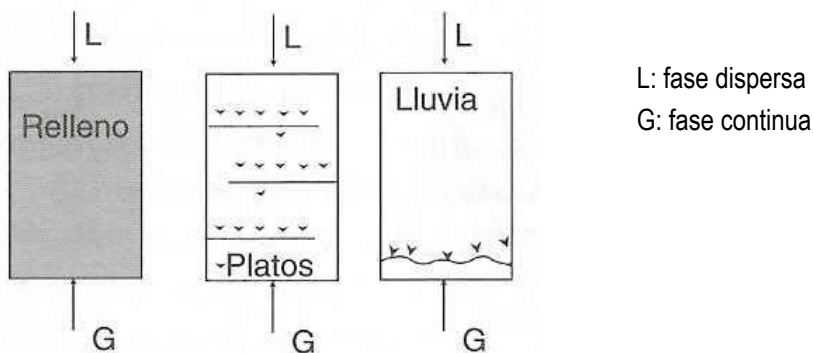
Tema VII: Introducción a las Reacciones Heterogéneas

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)

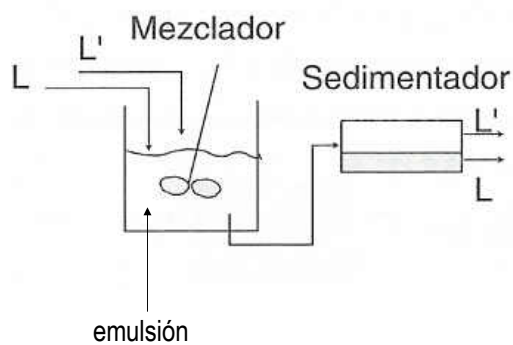


Tema VII: Introducción a las Reacciones Heterogéneas

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

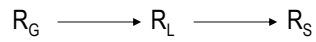
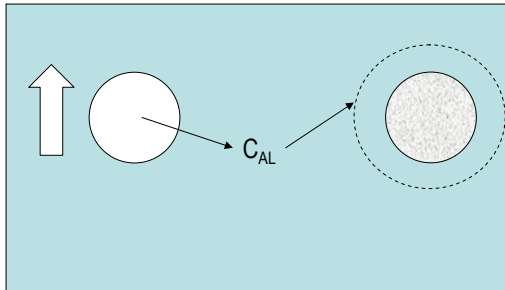
de platos y relleno (G-L)

Oxidación de cumeno

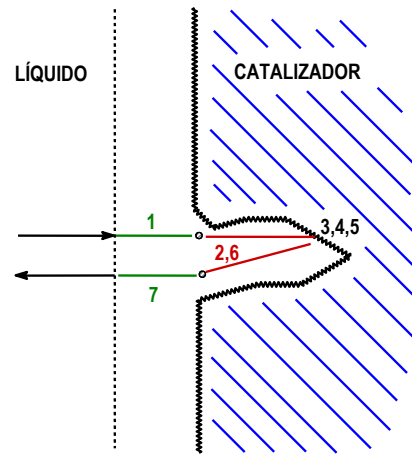
Cloración de etileno

Tema VII: Introducción a las Reacciones Heterogéneas

Reacciones G-L-S



Presencia de gradientes de C y T

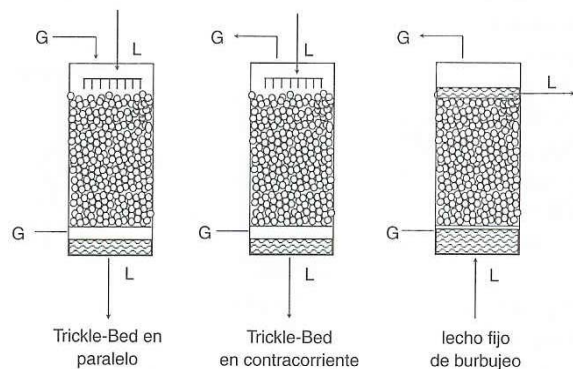


Tema VII: Introducción a las Reacciones Heterogéneas

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↑↑)

Hidrodesulfuración

(catalizador Co-Mo-Al₂O₃)

Hidrogenación

Anilina sobre Ni

Benceno

Hidrogenitrogenación

Oxidación

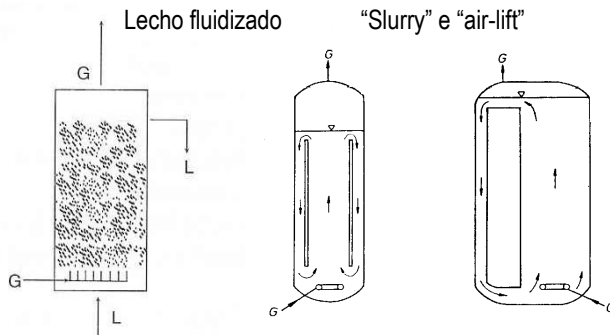
Cumeno

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