



Ministerio de Cultura y Educación  
Universidad Nacional de San Luis  
Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia  
Departamento: Química  
Area: Tecnología Química y Biotecnología

(Programa del año 2006)

### I - Oferta Académica

Materia	Carrera	Plan	Año	Período
REACCIONES HETEROGENEAS	LIC. QUIMICA	4/02	5	3b

### II - Equipo Docente

Docente	Función	Cargo	Dedicación
PEREZ PADILLA, ANTONIO	Prof. Responsable	P.ASO EXC	40 Hs
OJEDA, MANUEL WILFRIDO	Prof. Colaborador	P.ADJ EXC	40 Hs
GORRIZ, OSVALDO FRANCISCO	Responsable de Práctico	JTP EXC	40 Hs

### III - Características del Curso

Credito Horario Semanal				
Teórico/Práctico	Teóricas	Prácticas de Aula	Práct. de lab/ camp/ Resid/ PIP, etc.	Total
160 Hs	60 Hs	70 Hs	30 Hs	20 Hs

Tipificación	Periodo
B - Teoría con prácticas de aula y laboratorio	3 Bimestre

Duración			
Desde	Hasta	Cantidad de Semanas	Cantidad de Horas
30/07/2006	21/09/2006	8	160

### IV - Fundamentación

El curso se complementa con otros cursos de tecnología química, fenómenos de transporte, operaciones unitarias, diseño de reactores para reacciones homogéneas y en este caso de heterogéneas, ofreciéndose las bases para su aplicación en el diseño de reactores industriales partiendo de información obtenida en laboratorio, lo que involucra también el conocimiento de cambio de escala

### V - Objetivos

Los objetivos generales del curso:

- El estudio de la teoría básica de las reacciones químicas heterogéneas (catalizadas y no catalizadas) y de las herramientas necesarias que permitan el diseño y adecuado funcionamiento de los reactores químicos, para lo cual se hará uso de conceptos aportados por la termodinámica, la cinética química, la mecánica de los fluidos y los fenómenos de transporte.
- Aplicación de métodos de interpretación de datos experimentales en el diseño de reactores.
- Estudio de técnicas de caracterizaciones físico-químicas. Determinaciones de las características estructurales y texturales de diversos sólidos.
- Determinación de la influencia de las características estructurales y texturales de los catalizadores en la cinética y en el diseño de reactores.

### VI - Contenidos

**Bolilla I.- Adsorción física de gases sobre sólidos: Descripción de la adsorción, ecuaciones fundamentales, conceptos**

**del número de moléculas que chocan contra una superficie, y del tiempo de permanencia sobre ella. Influencia de la temperatura sobre el tiempo de permanencia. Expresiones analíticas de la adsorción: A) Isoterma de Langmuir; B) Ecuación de BET; C) Isotermas basadas en ecuaciones de estado del film adsorbido: C1) Isoterma de Gibbs; C2) Ideal; C3) Van der Waals; C4) Formas viriales. Termodinámica de la adsorción. Problemas de aplicación.**

Bolilla II.- Métodos de caracterización de sólidos: Introducción. Técnicas para la caracterización de catalizadores: A) Consideraciones prácticas. B) Selección de los métodos más adecuados. Conclusiones. Técnicas químicas. Técnicas Físicoquímicas. Técnicas espectroscópicas. Breve descripción. Principios básicos de las diferentes técnicas. Aplicaciones. Bolilla III.- Caracterización física de sólidos porosos: Superficie interna y externa. Determinación de superficie específica por el método de BET. Determinación de la porosidad por el método del helio-mercurio. Sistema poroso bidisperso. Distribución de tamaños de poros: métodos por penetración de mercurio y desorción de nitrógeno. Radio medio de poros. Ecuaciones de Wheeler para sistemas monodispersos. Determinaciones experimentales.

Bolilla IV: Reacciones heterogéneas sólido-gas no catalizadas:

. Características generales

. Selección de modelos

. Velocidad de reacción en partículas esféricas de tamaño constante

. Etapas de proceso

. Expresiones de velocidad: a) La reacción es controlada por la etapa de difusión en la película gaseosa; b) El control es por la etapa de difusión a través de los productos de reacción; c) Controla la etapa química. Velocidad de reacción para partículas esféricas de tamaño decreciente. Determinación de la etapa que controla la velocidad de reacción.

Bolilla V: Diseño de reactores para reacciones sólido-gas no catalizadas: Diferentes tipos de flujo para la fase gaseosa y la fase sólida, ejemplos industriales. Diseño de reactores: a) Para partículas de tamaño uniforme moviéndose en flujo pistón y composición del gas uniforme: a1) Bajo condiciones de control difusión en la capa límite; a2) Control difusional en la capa de productos; a3) Control de etapa química; b) Para partículas de diferentes tamaños pero invariante, flujo pistón del sólido y composición del gas uniforme para los dos tipos de controles difusional y químico; c) Para partículas de un único e invariante tamaño, con el sólido en flujo en mezclado total y composición del gas uniforme para las tres etapas controlantes; d) Para mezclas de partículas de diferentes tamaños, mezclado total de las fases sólidas y composición uniforme del gas, para las tres etapas controlantes. Problemas de aplicación.

Bolilla VI.- Reacciones heterogéneas sólido-gas catalizadas: Adsorción química. Características diferenciales con la adsorción física. Función del catalizador. Selectividad. Pseudoequilibrio. Etapas de una reacción catalítica. Etapas físicas y químicas. Posibilidad de eliminar el control físico. Soportes de catalizadores. Agentes activos. Preparación de catalizadores. Acción de promotores e inhibidores. Venenos, diferentes tipos, su acción. Regeneración de catalizadores.

Bolilla VII.- Expresiones de velocidad para reacciones catalíticas: Expresiones de velocidad en base a diferentes mecanismos y diferentes etapas controlantes. Análisis cuantitativo y cualitativo de los resultados. Problemas.

Bolilla VIII.- Transferencia de materia y calor en la película exterior del catalizador: Falsificación del orden de reacción y energía de activación. Correlaciones generales para la determinación de los coeficientes de transmisión de calor y materia. Cálculo de la diferencia de temperatura y concentración en la película. Puntos de estabilidad e inestabilidad para los casos en que la resistencia a la difusión es despreciable o apreciable. Influencia sobre selectividades.

Bolilla IX.- Difusión en el interior de los catalizadores porosos: Difusión normal, Knudsen y superficial. Ecuaciones fundamentales. Cálculo de los coeficientes de difusión. Difusión de gases en el interior de las pastillas catalizadoras.

Coefficientes de difusión efectivos. Modelos de sistemas porosos: a) Poros paralelos, b) Poros al azar. Difusión superficial.

Bolilla X.- Transferencia de materia y de calor en el interior del catalizador: Conductividad térmica efectiva. Relación entre la conductividad térmica del sólido y la conductividad térmica del medio poroso. Factor de efectividad. Definición.

Desarrollo de Thiele. Diferentes casos de factor de efectividad para operaciones isotérmicas y no-isotérmicas. Efectos de las resistencias internas sobre la selectividad.

Bolilla XI.- Diseño de reactores catalíticos: Reactores operados: a) Isotérmico. b) Adiabático. c) No Isotérmico, no adiabático. Reactores de lecho fijo.

## VII - Plan de Trabajos Prácticos

“Preparación, caracterización y evaluación de un catalizador soportado”, que incluye las siguientes actividades:

a) Preparación de catalizadores soportados

b) Caracterización físico-química de los sólidos de partida (soportes) y de los catalizadores obtenidos, empleando diferentes técnicas de caracterización como Superficie específica y distribución de tamaño de poros, difracción de Rayos X,

fluorescencia de Rayos X, absorción atómica, tratamientos térmicos en distintas condiciones

c)Activación de los catalizadores obtenidos

d)Evaluación de los catalizadores preparados, en condiciones de reacción

e)Discusión de los resultados experimentales entre los alumnos. Conclusiones e informe final.El práctico de laboratorio se realiza durante el desarrollo del curso.

## VIII - Regimen de Aprobación

De acuerdo a la Reglamentación vigente, Ord. 13/05 CS- Regimen Académico UNSL

## IX - Bibliografía Básica

[1] Levenspiel - "Chemical Reaction Engineering". J. Wiley, 1962.

[2] ·Smith, J.M.- "Ingeniería de la Cinética Química", Mc Graw-Hill, 1977.

[3] ·Gregg-Sing - "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, 1967.

[4] ·de Boer - "The Dinamical Character of Adsorption". Oxford University Press. 1968.

[5] ·Ross-Oliver - "On Physical Adsorption". Interscience Publ., 1964.

[6] ·Walas, S.M.- "Reaction Kinetics for Chemical Engineering". Mc Graw-Hill, New York, 1959.

[7] ·Hougen O.A.- Watson K.M., Ragats R.A. - "Chemical Process Principles", Part Y. 1954. Part II, 1959; Part III, 1967; Wiley, New York.

[8] ·Bird R.B. - Steward W.E. - Lighfoot E.W. - "Transport Phenomena", Wiley, New York, 1960.

[9] ·Emmett P.H.- "Catalysis", Reinhold Publishing, New York, 1954.

[10] ·Froment-Bischof - "Chemical Reactor Analysis and Design", John Wiley, 1979.

[11] ·Le Page "Catalyse on contact". Ed. Techniq., 1978.

[12] ·Smith-Van Ness - "Introduction to chemical engineering thermodynamics", Mc Graw-Hill, 1975.

[13] ·Delannay, F.- "Characterization of Heterogeneous Catalysis"., Ed. M. Dekker, 1984.

[14] ·Habashi, Fathi: "Principles of Extractive Metallurgy". Vol. 1. Ed. Gordon and Breach, 1980.

## X - Bibliografía Complementaria

[1] Doraiswamy, L.K. and Sharma, M.M. - "Heterogeneous Reactions". Ed. John Wiley, 1984.

[2] ·Carberry, J.; Varma, A. "Chemical Reaction and Reactor Engineering", Ed. Marcel Dekker, 1987.

[3] ·Satterfield, Ch. N. "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice". Ed. Mc Graw-Hill, 2da. Edición. 1991.

[4] ·Winston, W.S.- Kamalesh, K.S. "Membrane Handbook". Ed. Van Nostrand Reinhold, 1992.

## XI - Resumen de Objetivos

Los objetivos generales del curso:

·El estudio de la teoría básica de las reacciones químicas heterogéneas (catalizadas y no catalizadas) y de las herramientas necesarias que permitan el diseño y adecuado funcionamiento de los reactores químicos, para lo cual se hará uso de conceptos aportados por la termodinámica, la cinética química, la mecánica de los fluidos y los fenómenos de transporte.

·Aplicación de métodos de interpretación de datos experimentales en el diseño de reactores.

·Estudio de técnicas de caracterizaciones físico-químicas. Determinaciones de las características estructurales y texturales de diversos sólidos.

·Determinación de la influencia de las características estructurales y texturales de los catalizadores en la cinética y en el diseño de reactores.

## XII - Resumen del Programa

Bolilla I.- Adsorción física de gases sobre sólidos.

Bolilla II.- Métodos de caracterización de sólidos.

Bolilla III.- Caracterización física de sólidos porosos.

Bolilla IV.- Reacciones heterogéneas sólido-gas no catalizadas.

Bolilla V.- Diseño de reactores para reacciones sólido-gas no catalizadas.

Bolilla VI.- Reacciones heterogéneas sólido-gas catalizadas.

Bolilla VII.- Expresiones de velocidad para reacciones catalíticas.

Bolilla VIII.- Transferencia de materia y calor en la película exterior del catalizador.

Bolilla IX.- Difusión en el interior de los catalizadores porosos.

Bolilla X.- Transferencia de materia y de calor en el interior del catalizador.

Bolilla XI.- Diseño de reactores catalíticos.

### **XIII - Imprevistos**