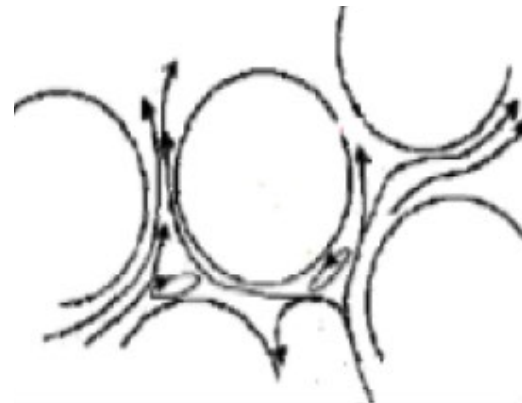
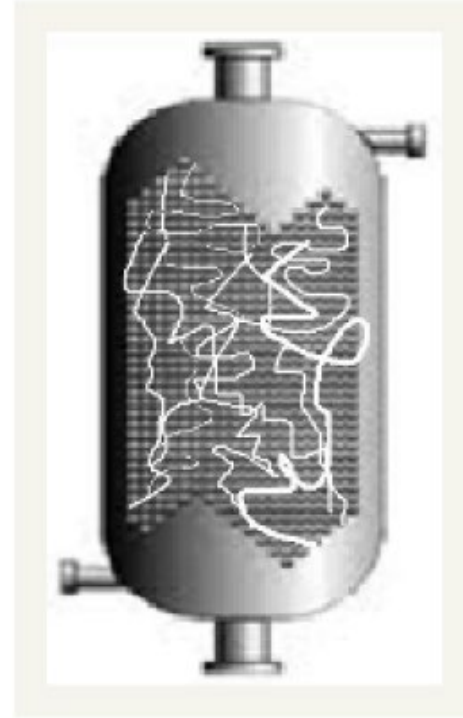
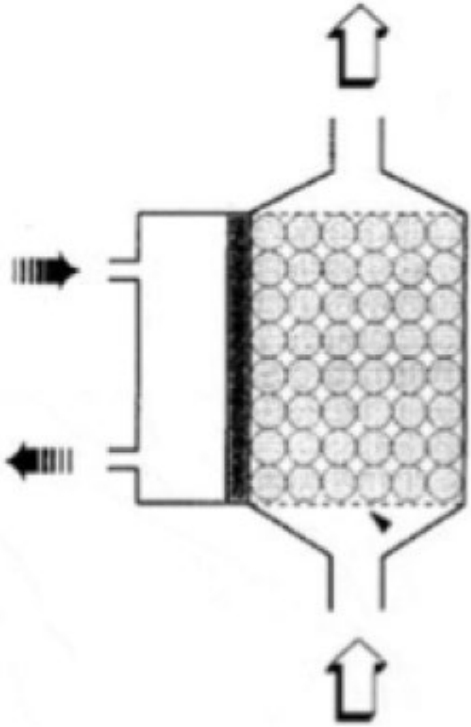


# REACCIONES HETEROGÉNEAS



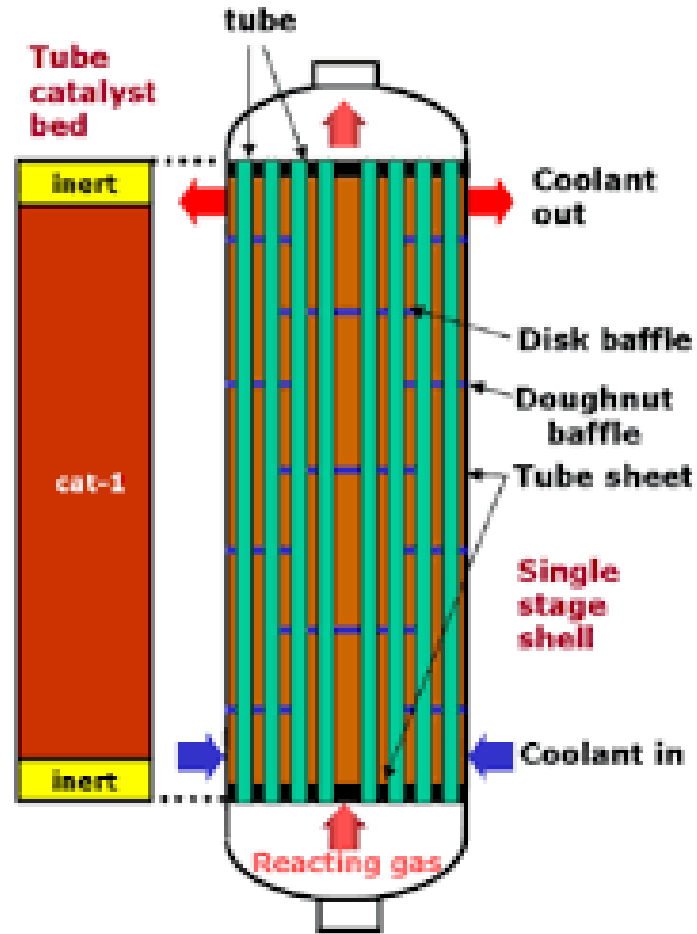
# REACTORES MULTIFÁSICOS

## Reactores de LECHO FIJO

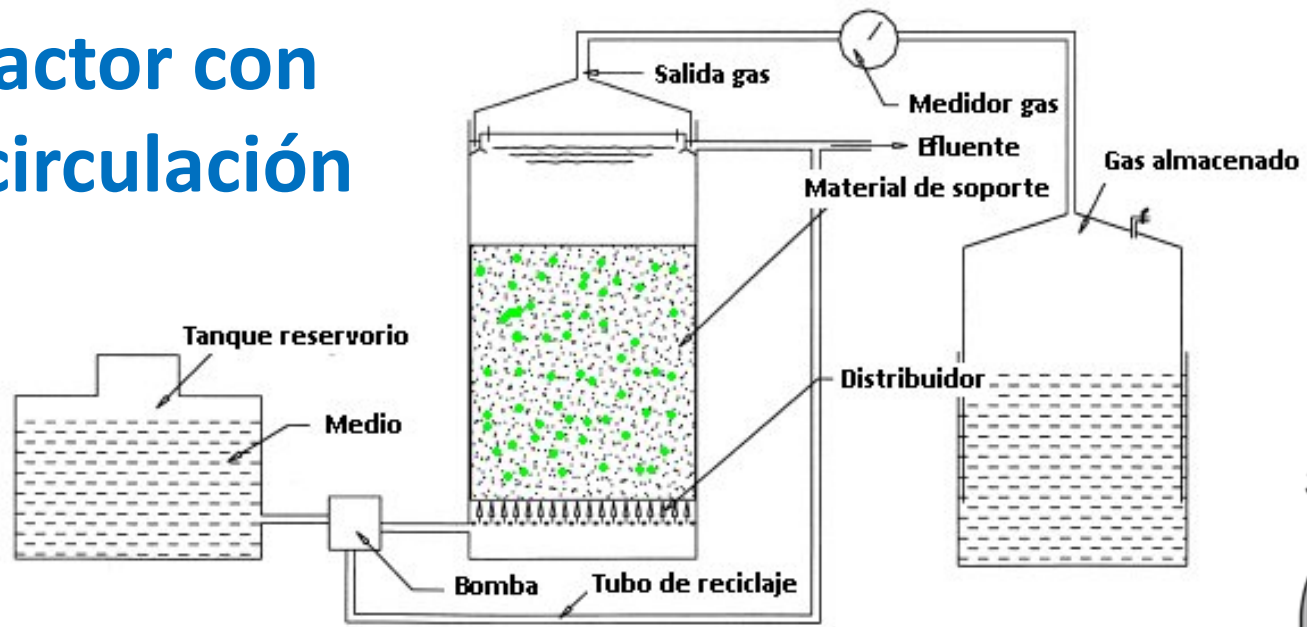


# REACTORES MULTIFÁSICOS

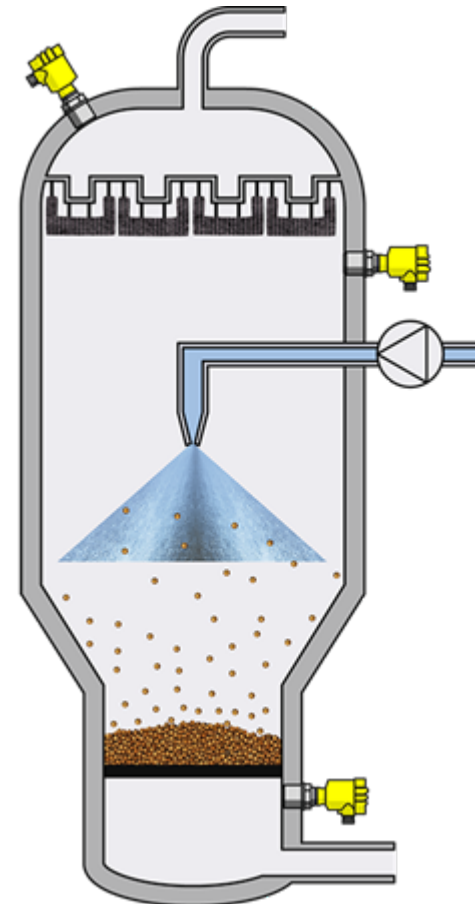
## Reactores de LECHO FIJO MULTITUBULARES



# Reactor con Recirculación

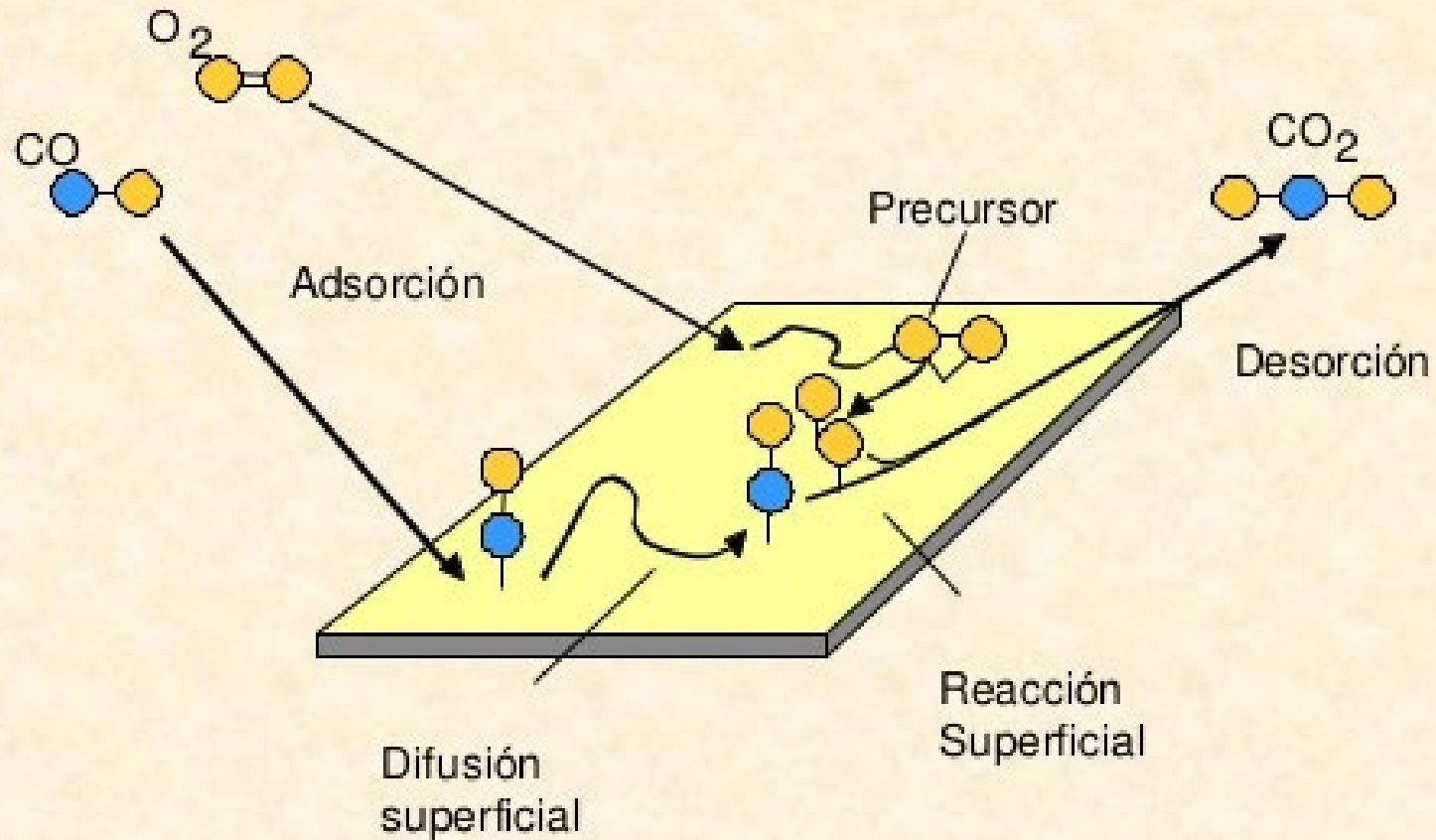


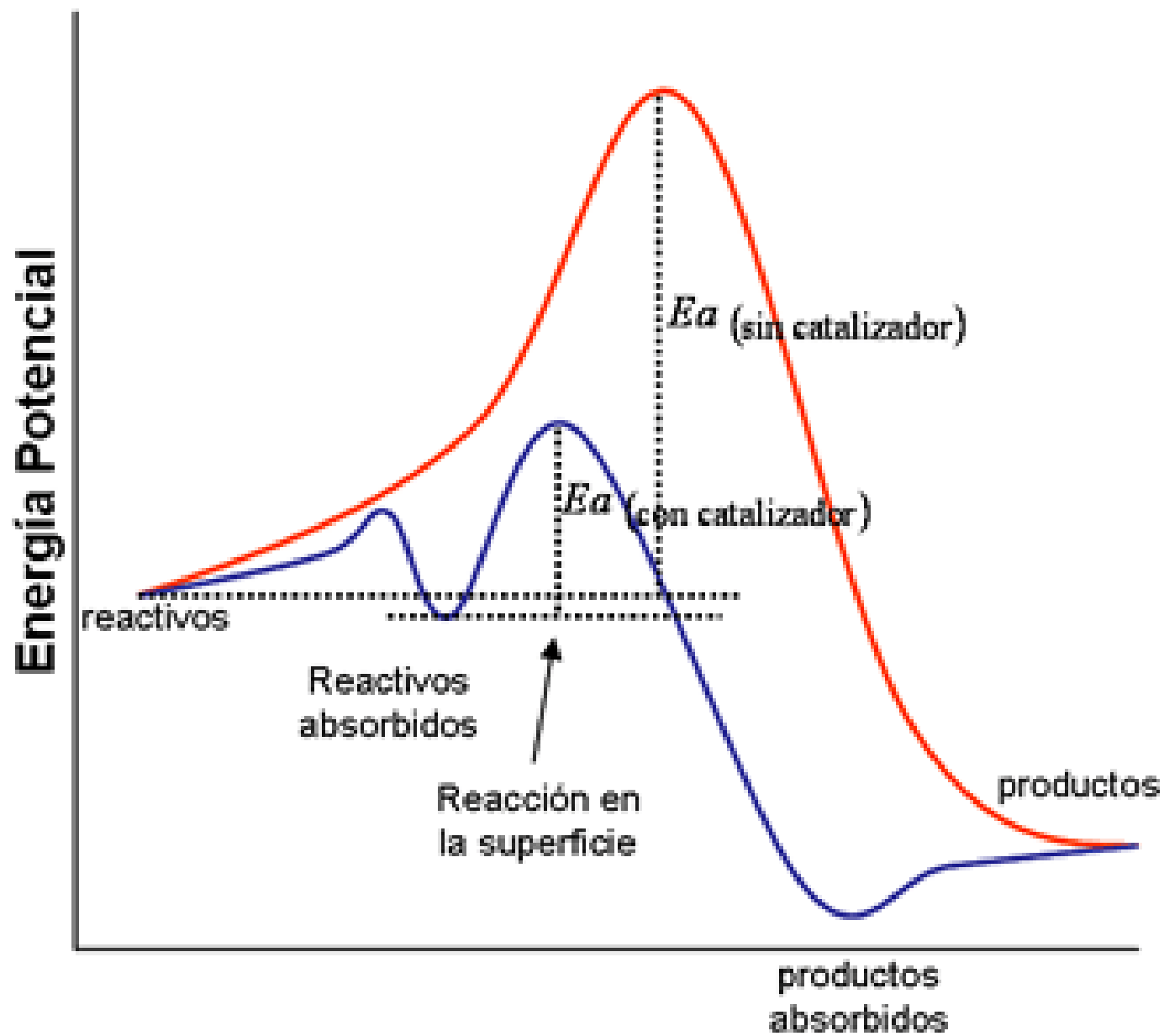
# Reactores de LECHO FLUIDIZADO



# Cinética Heterogénea

## ETAPAS EN EL PROCESO CATALÍTICO

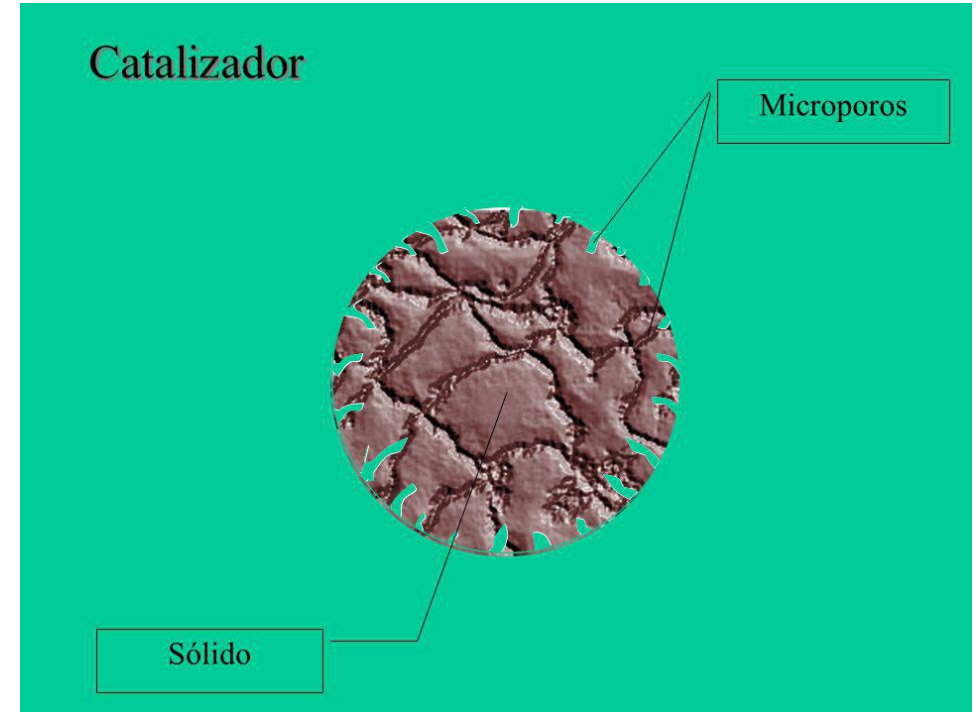




# Propiedades de los catalizadores sólidos

## Deben tener gran área superficial (el catalizador o el soporte)

- Microporos  $< 2$  nm, son los que aumentan la superficie. Por ej. zeolitas con áreas superficiales de hasta  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$
- Mesoporos  $2 < D < 100$  nm
- Macroporos  $100 \text{ nm} < D$ , permiten penetración de líquidos en métodos de humidificación; facilitan el flujo hacia los poros más pequeños



# Propiedades de los catalizadores sólidos

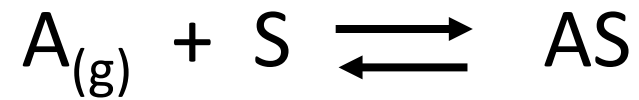
- Actividad catalítica (mantenida en el tiempo => buen rendimiento)
- Gran área superficial (ej. 100 m<sup>2</sup> para área aparente de 1 cm<sup>2</sup>)
- Dureza
- Durabilidad
- Forma
- Costo



## Pérdida de actividad

- a) Sinterizado (pérdida de área superficial)
- b) Atrición (bloqueo, reducción de flujo)
- c) Envenenamiento (pérdida de act/unidad de área)

# Mecanismo y leyes de velocidad para reacciones heterogéneas



Adsorción



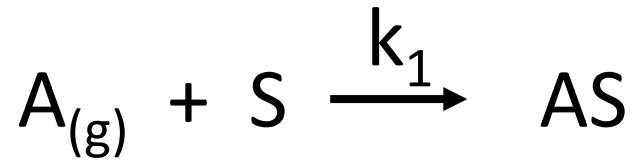
Reacción en superficie



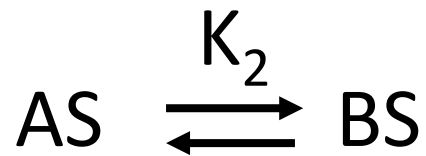
Desorción

Cualquiera de estas tres etapas puede ser la etapa lenta.

## Etapa de adsorción como etapa lenta



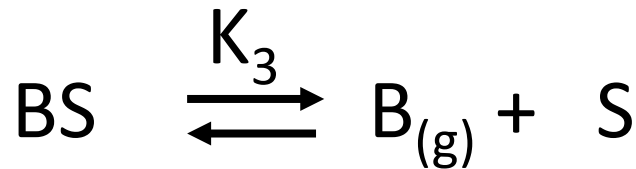
$$v = k_1 p_A \theta_S$$



$$K_2 = \frac{\theta_B}{\theta_A}$$

$\theta$  = fracción de superficie

$\theta_S$  = fracción de superficie libre



$$K_3 = \frac{p_B \theta_S}{\theta_B}$$

$$1 = \theta_S + \theta_A + \theta_B$$

$$K_2 = \frac{\theta_B}{\theta_A}$$

$$K_3 = \frac{p_B \theta_S}{\theta_B}$$

$$v = k_1 p_A \theta_S$$

$$\theta_A = \frac{\theta_B}{K_2} = \frac{p_B \theta_S}{K_2 K_3}$$

$$\theta_B = \frac{p_B \theta_S}{K_3}$$

$$1 = \theta_S + \frac{p_B \theta_S}{K_2 K_3} + \frac{p_B \theta_S}{K_3}$$



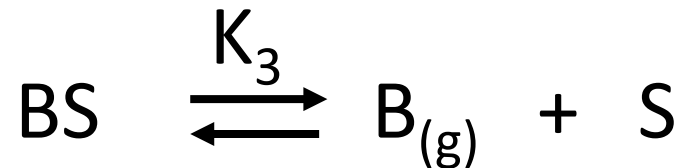
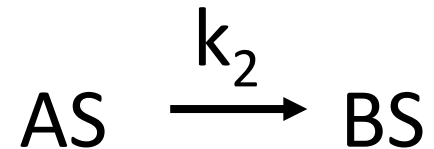
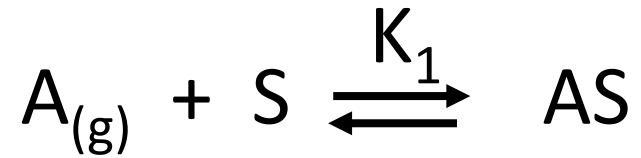
$$1 = \theta_S \left( 1 + \frac{p_B}{K_2 K_3} + \frac{p_B}{K_3} \right)$$

$$\theta_S = \frac{1}{1 + \underbrace{\left( \frac{1}{K_2 K_3} + \frac{1}{K_3} \right)}_{k'} p_B}$$

$$v = \frac{k_1 p_A}{1 + k' p_B}$$

**Reacción  
inhibida por  
producto**

## Etapa lenta: Reacción en superficie



$$v = k_2 \theta_A$$

$\theta$  = fracción de superficie  
 $\theta_A$  = fracción de superficie  
ocupada por el reactivo A

$$1 = \theta_S + \theta_A + \theta_B$$

$$K_1 = \frac{\theta_A}{p_A \theta_S} = K_A$$

$$K_3 = \frac{p_B \theta_S}{\theta_B} = \frac{1}{K_B}$$

$$v = k_2 \theta_A = k_2 K_A p_A \theta_S$$

$$1 = \theta_S + \theta_A + \theta_B$$

$$1 = \theta_S + K_A p_A \theta_S + K_B p_B \theta_S$$

$$\theta_S = \frac{1}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

$$v = \frac{k_2 K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

$$v = \frac{k_2 K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

**A y B se adsorben débilmente**

$$K_A p_A + K_B p_B \ll 1$$



$$v = k_2 K_A p_A$$

**A se adsorbe moderadamente y B se adsorbe débilmente**

$$K_B p_B \ll 1 \quad y \quad K_A p_A \sim 1$$



$$v = \frac{k_2 K_A p_A}{1 + K_A p_A}$$

$$v = \frac{k_2 K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

**A se adsorbe fuertemente y B se adsorbe débilmente**

$$K_A p_A \gg 1 \quad y \quad K_B p_B \ll 1$$



$$v = k_2$$

**A se adsorbe débilmente y B se adsorbe fuertemente**

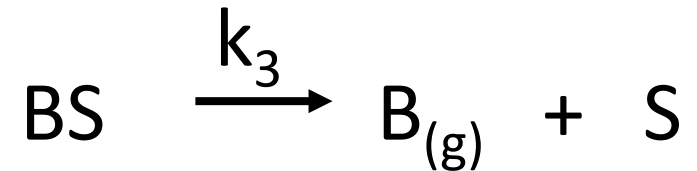
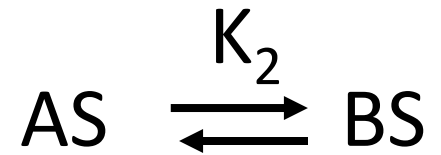
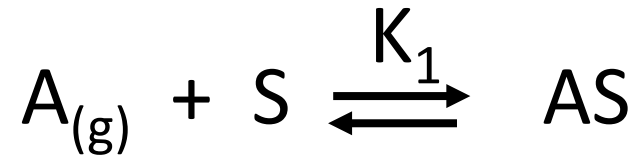
$$K_A p_A \ll 1 \quad y \quad K_B p_B \gg 1$$

$$v = \frac{k_2 K_A p_A}{K_B p_B}$$



$$v = \frac{k' p_A}{p_B}$$

## Etapa lenta: Desorción



$$v = k_3 \theta_B$$

$\theta$  = fracción de superficie  
 $\theta_B$  = fracción de superficie  
ocupada por el producto B

$$1 = \theta_S + \theta_A + \theta_B$$

$$K_1 = \frac{\theta_A}{p_A \theta_S} = K_A \quad K_2 = \frac{\theta_B}{\theta_A} \quad \theta_B = \theta_A K_2 = K_A K_2 p_A \theta_S$$

$$v = k_3 \theta_B = k_3 K_A K_2 p_A \theta_S$$

$$1 = \theta_S + \theta_A + \theta_B$$

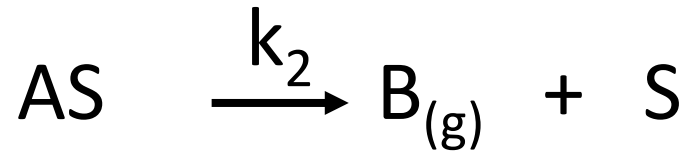
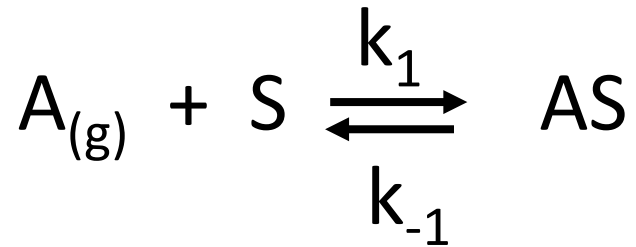
$$1 = \theta_S + K_A p_A \theta_S + K_A K_2 p_A \theta_S$$

$$\theta_S = \frac{1}{1 + \underbrace{(K_A + K_A K_2)}_{k'} p_A}$$



$$v = \frac{k_3 K_A K_2 p_A}{1 + (K_A + K_A K_2) p_A}$$

## Aproximación por estado estacionario



$$k_1 p_A \theta_S = (k_{-1} + k_2) \theta_A$$

$$\theta_A = \frac{k_1 p_A \theta_S}{k_{-1} + k_2}$$

$$1 = \theta_S + \theta_A$$

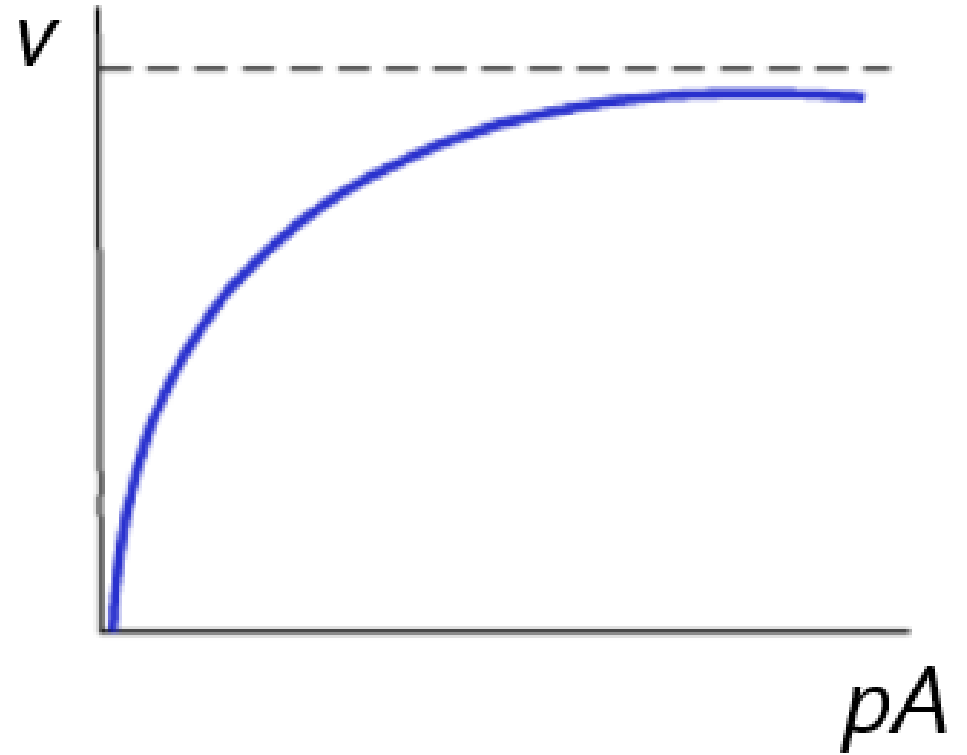
$$1 = \theta_S \left( 1 + \frac{k_1 p_A}{k_{-1} + k_2} \right)$$

$$\theta_S = \frac{k_{-1} + k_2}{k_{-1} + k_2 + k_1 p_A}$$

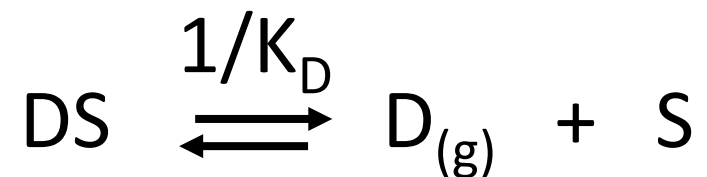
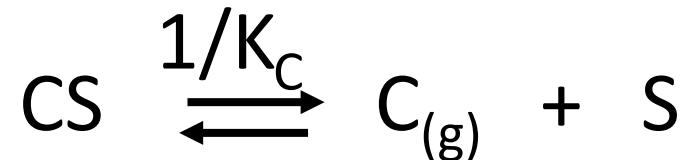
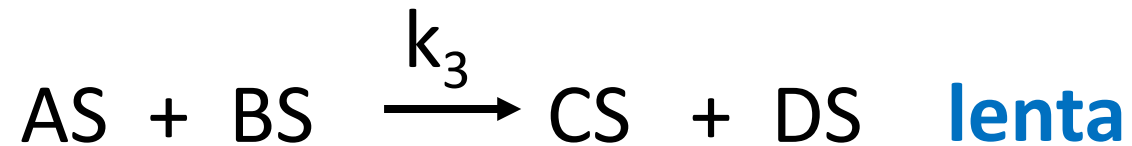
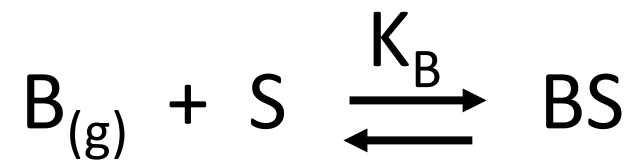
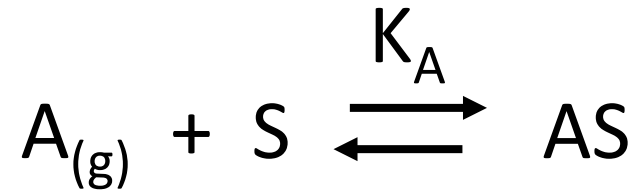
$$v = k_2 \theta_A$$

$$v = \frac{k_2 k_1 p_A}{k_{-1} + k_2} \theta_S$$

$$v = \frac{k_2 k_1 p_A}{k_{-1} + k_2 + k_1 p_A}$$



# Reacción en superficie de dos reactivos Langmuir-Hinshelwood



$$v = k_3 \theta_A \theta_B$$

$$\theta_A = K_A p_A \theta_S \quad \theta_B = K_B p_B \theta_S$$

$$v = k_3 K_A K_B p_A p_B \theta_S^2$$

$$\theta_C = K_C p_C \theta_S \quad \theta_D = K_D p_D \theta_S$$

$$1 = \theta_S + \theta_A + \theta_B + \theta_C + \theta_D$$

$$1 = \theta_S + K_A p_A \theta_S + K_B p_B \theta_S + K_C p_C \theta_S + K_D p_D \theta_S$$

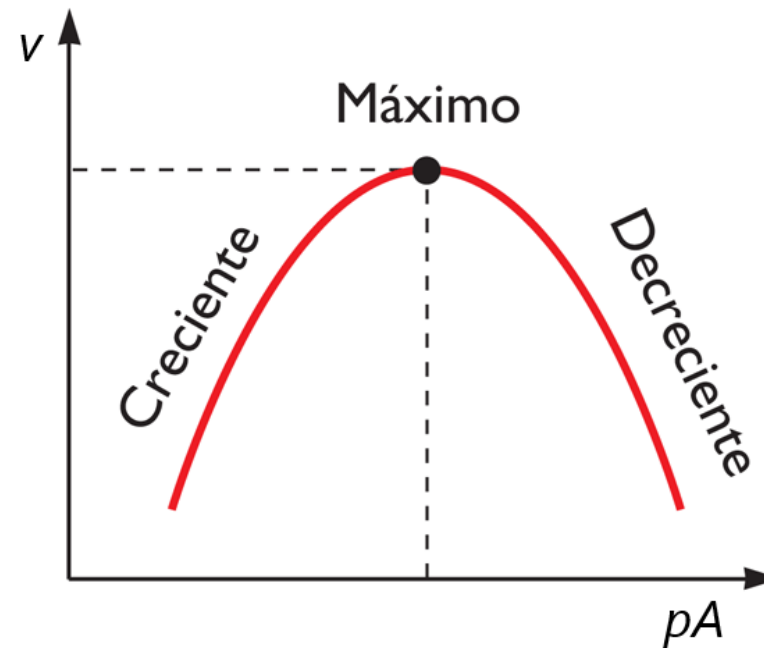
$$\theta_S = \frac{1}{1 + K_A p_A + K_B p_B + K_C p_C + K_D p_D}$$

$$v = \frac{k_3 K_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_C p_C + K_D p_D)^2}$$

Si B, C y D se adsorben débilmente y A se adsorbe moderadamente

$$v = \frac{k' p_A p_B}{(1 + K_A p_A)^2}$$

Trabajando a  $p_B$  constante



# Reacción de A adsorbido con B en fase gaseosa

## Eley-Rideal

