



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 2016)

### I - Oferta Académica

Materia	Carrera	Plan	Año	Período
(OPTATIVAS Ing. Alim. 38/11) REACCIONES HETEROGENEAS	ING. EN ALIMENTOS	38/11	2016	2° cuatrimestre

### II - Equipo Docente

Docente	Función	Cargo	Dedicación
GORRIZ, OSVALDO FRANCISCO	Prof. Responsable	P.Adj Exc	40 Hs
OJEDA, MANUEL WILFRIDO	Prof. Co-Responsable	P.Asoc Exc	40 Hs
OROSCO, ROBERTO PABLO	Responsable de Práctico	JTP Simp	10 Hs

### III - Características del Curso

Credito Horario Semanal				
Teórico/Práctico	Teóricas	Prácticas de Aula	Práct. de lab/ camp/ Resid/ PIP, etc.	Total
Hs	4 Hs	4 Hs	1 Hs	9 Hs

Tipificación	Periodo
B - Teoria con prácticas de aula y laboratorio	2° Cuatrimestre

Duración			
Desde	Hasta	Cantidad de Semanas	Cantidad de Horas
08/08/2016	18/11/2016	15	140

### 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 / Resultados de Aprendizaje

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: C.1) Isoterma de Gibbs; C.2) Ideal; C.3) Van der Waals; C.4) Formas viriales. Termodinámica de la adsorción. Problemas de aplicación.

**Bolilla II.- Métodos de caracterización de sólidos:** Introducción. Características esenciales de los sólidos. Consideraciones prácticas. Clasificación de las técnicas de caracterización de sólidos y superficies: a) Químicas; b) Fisicoquímicas; c) Espectroscópicas. Breve descripción. Selección de las técnicas más apropiadas. 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. Problemas de aplicación.

**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. Problemas de aplicación.

**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. Pseudo equilibrio. 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. Problemas de aplicación.

**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 de aplicación.

**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. Problemas de aplicación.

**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. Coeficientes de difusión efectivos. Modelos de sistemas porosos: a) Poros paralelos, b) Poros al azar. Difusión superficial. Problemas de aplicación.**

**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. Problemas de aplicación.**

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

## **VII - Plan de Trabajos Prácticos**

Trabajo Práctico Integral: "Preparación, caracterización y evaluación de un catalizador". Se desarrolla en el término de 20 horas y la aprobación del trabajo práctico de laboratorio será por la presentación y discusión de un informe personal de los resultados obtenidos. En la guía se incluyen las Normas de Seguridad exigidas por Resolución N°156/08, que se explicitan seguidamente:

### **SEGURIDAD EN EL LABORATORIO QUÍMICO**

El laboratorio químico constituye un medio ambiente riesgoso, en virtud de los equipos, aparatos, sustancias y elementos que se utilizan y la posibilidad de cometer algún error al realizar el experimento. Convertirlo en un lugar seguro es una responsabilidad de todos.

### **ELEMENTOS PELIGROSOS + ERROR HUMANO = ACCIDENTE**

Toda vez que se deben manipular algunas sustancias agresivas, es muchas veces inevitable el riesgo de que se produzcan algún tipo de accidente. Sin embargo, con ciertas precauciones y normas a respetar escrupulosamente, el laboratorio no será más peligroso que el propio hogar.

Muchas de las drogas que se utilizan en el laboratorio para la ejecución de los Trabajos Prácticos no son posibles reemplazarlas, así el cloroformo utilizado para extracciones resulta ser el solvente ideal ya que es poco soluble en agua, excelente solvente de la mayoría de las moléculas orgánicas de tamaño medio, pero...” sospechoso de ser agente cancerígeno y probado tóxico hepático”; de igual forma el metanol para el sistema nervioso central y múltiples ejemplos más. Sin embargo su uso con ciertas precauciones, no conlleva mayor peligro.

Todos los que trabajamos en un laboratorio somos responsables de conocer y respetar ciertas normas básicas de seguridad; en definitiva, cada uno de nosotros deberá llevar a cabo su tarea de la manera más segura para sí y su grupo de trabajo.

### **¡¡ CONOCIMIENTO Y RESPONSABILIDAD EVITAN ACCIDENTES !!**

Reglas Esenciales para la Seguridad en el Laboratorio

Las reglas esenciales para la seguridad en el laboratorio químico pueden ser expresadas en dos simples subtítulos: SIEMPRE y NUNCA.

#### **SIEMPRE**

- Consulte al Jefe de Trabajos Prácticos y Ayudantes ante cualquier duda.
- Preocúpese por conocer las normas de seguridad a aplicar en cada Trabajo Práctico.
- Tenga en cuenta la Salida de Emergencia del Laboratorio.
- Identifique los lugares donde se encuentran los matafuegos, no los utilice salvo que se le solicite.
- Utilice protección en los ojos con anteojos adecuados.
- Utilice guantes aptos para manipular muestras biológicas.
- Vista la ropa adecuada.
- Lave sus manos antes de abandonar el laboratorio.

- Lea las instrucciones cuidadosamente antes de iniciar cualquier experimento.
- Utilice propipetas o probetas para medir volúmenes de cáusticos y solventes.
- Verifique que el equipo a utilizar esté perfectamente armado.
- Maneje todas las sustancias químicas con el máximo de los cuidados.
- Mantenga su área de trabajo limpia y ordenada.
- No deje papeles ni abrigos cerca de la mesada.
- Esté atento a las salpicaduras de líquidos.

#### NUNCA

- Beba o coma en el laboratorio.
- Fume en el laboratorio.
- Caliente solventes con llama directa.
- Introduzca material enjuagado con solventes inflamables en la estufa de secado.
- Pipetee cáusticos o solventes.
- Descarte las capas orgánicas de las extracciones en la pileta de lavados.
- Pruebe o inhale sustancias químicas, salvo que se le indique.
- Camine por el laboratorio innecesariamente.
- Distraiga a sus compañeros de trabajo.
- Corra en el laboratorio, ni aún en caso de accidentes.
- Retire material caliente de la estufa de secado sin utilizar guantes.
- Trabaje solo en el laboratorio.
- Lleve a cabo experimentos no autorizados.

Las recomendaciones generales que se indican seguidamente están referidas tanto a índole personal como referidas al laboratorio. El objeto de las mismas es lograr que el laboratorio se convierta en el lugar más seguro. Tenga presente que a fin de cumplir con las reglas indicadas, debe aprenderlas de antemano ya que no se podrán consultar en el momento en que ocurre el percance.

“No hay mejor práctica de seguridad que preguntarse:

¿Qué ocurriría sí .....? ANTES de llevar a cabo un procedimiento”.

#### Protección de los ojos:

Recibirá instrucciones cada vez que sea necesario utilizar protección ocular; es recomendable que adquiera sus propios anteojos para uso personal; puede hacerlo en cualquier comercio de artículos de seguridad industrial.

No es aconsejable trabajar en el laboratorio con lentes de contacto ya que en caso de proyecciones de cáusticos o solventes éstos pueden dañar el ojo en forma irreversible antes de lograr remover la lente. Si debe usar lentes de contacto sólo puede hacerlo con la protección ocular (anteojos) permanente.

#### Ropa:

El laboratorio no es el lugar para vestir sus mejores ropas. Estas deben ser simples y adecuadas. Las proyecciones y salpicaduras de productos químicos pueden ser inevitables. Por esta razón no es conveniente usar faldas, shorts o guardapolvos cortos ni tampoco calzado abierto.

De igual manera es desaconsejable una cabellera larga, y de tenerla llevar el cabello recogido.

Disponga siempre en la mesada de un repasador de tela de algodón.

#### Equipos y aparatos:

No comenzar a utilizarlos si no se comprende su funcionamiento; por ejemplo, controladores de temperatura, de presión, cromatógrafos, bombas de vacío, evaporadores rotatorios o cilindros de gases comprimidos. Se pueden arruinar equipos costosos o bien ocasionar un accidente. Siga esta regla de oro:

#### ANTE LA DUDA . . . . . CONSULTE

Siempre verifique que el aparato esté correctamente ensamblado.

#### Manipulación de Reactivos:

Muchos de ellos son tóxicos, corrosivos, inflamables o explosivos, por lo que su manipulación deber hacerse con gran

cuidado. El fuego es el mayor riesgo en un laboratorio de química orgánica y muchos solventes son altamente inflamables. Un fuego producido por solventes puede llevar la temperatura del ambiente por encima de los 100°C en unos pocos segundos.-

Si se trabaja con mecheros cuide no tener solventes inflamables en las proximidades. Nunca transfiera solventes inflamables existiendo una llama próxima.

Todo reactivo volátil, en particular los corrosivos o tóxicos, debe manipularse bajo campana con extracción forzada de aire. Evite el contacto de los productos químicos con la piel, en todo momento.

Salpicaduras:

Toda superficie salpicada se deberá limpiar de inmediato de la forma que se le indique. En general, ácidos se neutralizan con bicarbonato de sodio o carbonato de sodio y los álcalis con sulfato ácido de sodio. Si la salpicadura es de un solvente inflamable apagar los mecheros de la zona hasta que se haya evaporado y si se trata de una sustancia altamente tóxica, alerte de inmediato a sus compañeros de trabajo e informe al Jefe de Trabajos Prácticos.

Drogas Peligrosas, su clasificación

Una de las reglas básicas de seguridad indica que se deben leer cuidadosamente las instrucciones contenidas en la Guía de Laboratorio antes de iniciar cualquier experimento.

Las diferentes drogas a utilizar en el laboratorio pueden pertenecer a cualquier de los siguientes grupos:

Inflamables, Explosivos, Oxidantes, Corrosivos, Tóxicos, Irritantes, Lacrimógenos, agente sospechoso de carcinogénesis

Tenga presente que un compuesto en uso puede pertenecer a más de un grupo. En el Handbook of Chemistry and Physics, podrá encontrar información sobre las drogas que utilizará en los diferentes Trabajos Prácticos, además en cada jornada será informado de los cuidados a considerar en la tarea a ejecutar.

**PARA CASOS DE EMERGENCIAS**

Tener en cuenta el "Plan de acción ante emergencia y urgencia médica" del "Servicio de área Protegida" implementado por Universidad.

## **VIII - Regimen de Aprobación**

De acuerdo a la Reglamentación vigente, Ord. 13/03 CS- Régimen Académico UNSL.

La asignatura contempla un régimen para alumnos regulares y un régimen promocional

### **REGIMEN PARA ALUMNOS REGULARES**

1. INSCRIPCIÓN: Podrán inscribirse y cursar como regulares aquellos alumnos que hayan regularizado los cursos "Diseño de Reactores Homogéneos" y "Estado Sólido" y aprobado el curso "Fenómenos de Transporte".

2. TRABAJOS PRACTICOS: La asistencia a los trabajos prácticos es obligatoria. El alumno deberá aprobar en primera instancia el 80% de los trabajos prácticos, debiendo tener al finalizar el curso el 100% de los mismos aprobados. Este requerimiento es aplicado tanto a los trabajos prácticos de aula como de laboratorio.

3. EVALUACIONES PARCIALES Y RECUPERACIONES: Se realizarán 4 (cuatro) evaluaciones parciales escritas sobre problemas de aula y trabajos prácticos de laboratorio. El alumno tendrá derecho a 2 (dos) recuperación por cada parcial.

4. EXAMEN FINAL: Podrán rendir el examen final de la asignatura los alumnos que hayan cursado la presente asignatura y además hayan aprobado el examen final de los cursos "Diseño de Reactores Homogéneos" y "Estado Sólido".

### **REGIMEN PARA ALUMNOS PROMOCIONALES**

Para promocionar, los alumnos deberán tener aprobado los cursos "Diseño de Reactores Homogéneos" y "Estado Sólido" y asistir al 80% de las clases de teoría.

Los alumnos regulares deberán aprobar 4 (cuatro) parciales sobre contenidos teóricos desarrollados durante el curso y rendir una evaluación final de carácter integrador. Los alumnos promocionales deberán aprobar los cuatro parciales con un mínimo de 7 (siete) puntos.

## REGIMEN PARA ALUMNOS LIBRES

1. Sólo podrán rendir libre la Asignatura aquellos Alumnos que habiéndola cursado, quedaron libres por no aprobar los Parciales.
2. El Examen en Condición de Libre está compuesto por:
  - a) Una evaluación escrita sobre los Trabajos Prácticos de Aula y Laboratorio. Puntaje para la aprobación: siete (7) puntos.
  - b) Si se aprueba la evaluación escrita, se realiza una evaluación oral como alumno regular.

## IX - Bibliografía Básica

- [1] [1] [1] Levenspiel - "Chemical Reaction Engineering". Reverte, 2005.
- [2] [2] [2] Smith, J.M.- "Ingeniería de la Cinética Química", Mc Graw-Hill, 6ª Ed. 1991.
- [3] [3] [3] Gregg-Sing - "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, 2ª Ed. 1982.
- [4] [4] [4] De Boer - "The Dinamical Character of Adsorption". Oxford University Press. 1968.
- [5] [5] [5] Ross-Oliver - "On Physical Adsorption". Interscience Publ., 1964.
- [6] [6] [6] Walas, S.M.- "Reaction Kinetics for Chemical Engineering". Mc Graw-Hill, New York, 1959.
- [7] [7] [7] Hougen O.A. - Watson K.M., Ragats R.A. - "Chemical Process Principles", Part I, 1954; Part II, 1959; Part III, 1967; Wiley, New York.
- [8] [8] [8] Bird R.B. - Steward W.E. - Lighthfoot E.W. - Fenómenos de transporte, Reverté Barcelona 1ª 1978
- [9] [9] [9] Emmett P.H. - "Catalysis", Reinhold Publishing, New York, 1954.
- [10] [10] [10] Froment-Bischof - "Chemical Reactor Analysis and Design", John Wiley, 1979.
- [11] [11] [11] Le Page "Catalyse on contact". Ed. Techniq., 1978.
- [12] [12] [12] Smith-Van Ness - "Introduction to chemical engineering thermodynamics", Mc Graw-Hill, 1975.
- [13] [13] [13] Delannay F.- "Characterization of Heterogeneous Catalysis". Ed. M. Dekker, 1984.
- [14] [14] [14] Habashi, Fathi: "Principles of Extractive Metallurgy". Vol.1, Ed. Gordon and Breach, 1980.
- [15] [15] [15] Fogler, H. Scott. Elementos de ingeniería de las reacciones química 4a ed. - México: Pearson, 2008.

## X - Bibliografía Complementaria

- [1] [1] [1] Doraiswamy, L.K. and Sharma, M.M. - "Heterogeneous Reactions". Ed. John Wiley 1984.
- [2] [2] [2] Carberry, J.; Varma, A. "Chemical Reaction and Reactor Engineering", Ed. Marcel Dekker, 1987.
- [3] [3] [3] Satterfield, Ch. N. "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice". Ed. Mc Graw-Hill, 2da. Ed., 1991.
- [4] [4] [4] Winston, W.S.- Kamalesh, K.S. "Membrane Handbook". Ed. Van Nostrand Reinhold, 1992.
- [5] [5] [5] Masel, Richard I. Chemical kinetics and catalysis ,Wiley-Interscience New York, 1ª Ed. 2001
- [6] [6] [6] Chorkendorff, I./ Niemantsverdriet, Concepts of modern catalysis and kinetics, Wiley-VCH GmbH &Co. KGaA Weinheim (Alemania), J. W. 2ª 2003

## 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**

Las 5 horas que restan están distribuidas a lo largo de las 15 semanas del cuatrimestre, en forma no uniforme, dependiendo de la disponibilidad horaria de los alumnos y/o docentes.

### **XIV - Otros**

--