

TEMA 9: CATALIZADORES SÓLIDOS

CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LOS CATALIZADORES SÓLIDOS

Sustancias complejas; importancia industrial: estudio de propiedades efectos.

Naturaleza química: potencialidad

Propiedades físicas: eficacia y posibilidad de empleo

Consideraciones generales:

- Explicación de su acción: las moléculas que reaccionan se están modificando, aumentando su energía o formando productos intermedios en las proximidades de la superficie del catalizador.
- Reduce la energía de activación, lo que aumenta la velocidad de reacción.
- Puede aumentar la velocidad de una reacción, pero nunca determina su equilibrio: afecta a los parámetros cinéticos pero no a los termodinámicos.
- No se conoce bien el modo de seleccionarlo para promover una reacción específica: en la práctica es necesario realizar ensayos para lograr un catalizador satisfactorio.
- La reproducción de su composición química no es una garantía de que el sólido obtenido tenga actividad catalítica.
- Lo que imprime actividad catalítica es su estructura física o cristalina, por lo que los estudios se centran en el conocimiento de la superficie de los sólidos.
- Como la superficie sólida es la responsable de la actividad catalítica, han de tener una gran superficie accesible en materiales de fácil manejo.

Estudio de:

- Composición
- Propiedades
- Forma de preparación
- Forma de selección

Importancia técnica y económica de la **desactivación**.

COMPOSICIÓN DE LOS CATALIZADORES

Pueden estar formados por diversas sustancias: cada una aporta unas especiales características al conjunto
Diferentes componentes:

- **Soportes:** Sirven de armazón sobre el que se deposita el agente catalítico; sustancias de resistencia mecánica adecuada, pero sin efecto catalítico; aportan al conjunto:
 - Alta porosidad, aumentando así la superficie efectiva al extenderse el agente activo en una capa delgada.
 - Alta estabilidad, manteniendo las partículas catalíticas suficientemente separadas como para impedir su unión por cohesión y fusión por efecto de la presión y la temperatura (“sinterización”).
 - Reducción de la sensibilidad a los inhibidores por aumento de la superficie activa.
 - Mejora de las propiedades del agente catalítico por interacción química.
- **Agentes catalíticos activos:** Intervienen en la reacción química modificando su desarrollo (los propios catalizadores).
- **Promotores:** Aditivos que aumentan la actividad del catalizador; pueden ejercer diferentes acciones:
 - Evitar la pérdida de superficie durante el uso del catalizador.
 - Distorsionar la red cristalina del catalizador, aumentando el número de defectos de red o la superficie entre cristales.
 - Acelerar una etapa lenta o inhibir una reacción desfavorable.
- **Inhibidores:** Aditivos que reducen la actividad del catalizador bloqueando los centros activos; se utilizan cuando se desea que el catalizador actúe sobre la selectividad de la reacción. Pueden producirse de forma indeseable durante el transcurso de la reacción, provocando la desactivación del catalizador.

PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS CATALIZADORES

La cinética y el transporte de materia están influidos por las propiedades físicas de las partículas individuales del catalizador. Determinan la actividad catalítica.

Estudio: definición y métodos de obtención.

TAMAÑO DE LA PARTÍCULA

Está representado por su diámetro nominal: se obtiene a partir de la superficie y la forma de la partícula.

Medida y distribución de tamaños: métodos físicos, según el tamaño:

- Partículas grandes: por encima de unas 100 μ , distribución de tamaños por tamizado.
- Partículas pequeñas: por debajo de unas 100 μ , distribución de tamaños por sedimentación o elutriación.

SUPERFICIE DE LA PARTÍCULA

Superficie externa y la que proporciona el interior de los poros (mucho mayor):

- Superficie específica, S_g (referida a la masa de catalizador)
- Valores hasta 1.000 m^2/g , (superficie externa no superior a 1 m^2/g)

Método más común de medida:

Adsorción física de un gas sobre la superficie sólida a temperaturas cercanas al punto de ebullición del gas. Así es posible la adsorción de varias capas de moléculas; será necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde sólo a una capa monomolecular.

Método de Brunauer, Emmet y Teller (1938), BET:

Identificación de la adsorción física de una sola capa de moléculas generalizando la isoterma de Langmuir para aplicarla a una adsorción de múltiples capas.

Constante de equilibrio de adsorción:

$$K = \frac{C}{pC_v} \quad [9.1]$$

Fracción de superficie cubierta, θ , proporcional a la concentración de sustancia adsorbida.

Concentración de sitios vacíos proporcional a la fracción de superficie no cubierta, $1 - \theta$:

$$K = \frac{\theta}{p(1 - \theta)} \quad [9.2]$$

o bien:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad [9.3]$$

Fracción de superficie cubierta, θ igual al volumen real absorbido, v , con respecto al volumen requerido para cubrir completamente la superficie con una capa monomolecular, v_m :

$$\frac{v}{v_m} = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad [9.4]$$

Método de BET generaliza [9.4] para la adsorción en película múltiple:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{Cp}{(p - p_o) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_o} \right]} \quad [9.5]$$

Linealizando la ecuación [9.5]:

$$\frac{p}{v(p_o - p)} = \frac{1}{Cv_m} + \frac{(C - 1)p}{Cv_m p_o} \quad [9.6]$$

Si los datos estuviesen de acuerdo con la ecuación [9.6], representando el primer miembro frente a p/p_o se obtendría una recta de donde puede obtenerse C y v_m .

El volumen v_m puede fácilmente convertirse superficie específica (α : área ocupada por una molécula ($\text{cm}^2/\text{molécula}$), determinado empíricamente):

$$S_g = \left[\frac{v_m N_o}{V_m} \right] \alpha \quad [9.7]$$

$$\alpha = 1,09 \left[\frac{M}{\rho N_o} \right]^{2/3} \quad [9.8]$$

Las medidas de adsorción pueden realizarse con diferentes gases. En la práctica es costumbre emplear nitrógeno en su punto normal de ebullición ($-195,8 \text{ }^\circ\text{C}$) como procedimiento normalizado.

La superficie obtenida es la superficie catalítica total (no sólo la activa) del sólido.

VOLUMEN DE LOS POROS

Se expresa como volumen específico, V_g (referido a la masa del catalizador):

Valores hasta $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ (necesarios para estimar los tamaños de los poros)

Procedimiento más preciso: método de penetración helio-mercurio:

Se mide el volumen de helio desplazado por una muestra de catalizador; se elimina el helio y se mide el volumen de mercurio desplazado. Como el mercurio no llena los poros de la mayoría de los catalizadores a presión atmosférica, la diferencia de volúmenes dará el volumen de poros del catalizador, mientras que el volumen de helio desplazado dará el volumen ocupado por el sólido.

Se puede calcular la densidad del sólido, ρ_s :

$$\rho_s = \frac{\textit{masa de catalizador}}{\textit{volumen de He desplazado}} \quad [9.9]$$

o la densidad de las partículas porosas, ρ_p (incluidos los poros):

$$\rho_p = \frac{\textit{masa de catalizador}}{\textit{volumen de Hg desplazado}} \quad [9.10]$$

Volumen de los poros: definición de “**porosidad**” (fracción de espacios vacíos de una partícula), ϵ_p :

$$\epsilon_p = \frac{\text{volumen de poros de la partícula}}{\text{volumen total de la partícula}} = \frac{V_g m}{V_g m + \frac{m}{\rho_s}} = \frac{V_g \rho_s}{V_g \rho_s + 1} \quad [9.11]$$

de donde:

$$V_g = \frac{\epsilon_p}{\rho_s(1 - \epsilon_p)} \quad [9.12]$$

Aplicando la definición de porosidad a la densidad de las partículas porosas, ρ_p :

$$\epsilon_p = \frac{\text{volumen de poros de la partícula}}{\text{volumen total de la partícula}} = \frac{V_g}{\frac{1}{\rho_p}} = \rho_p V_g \quad [9.13]$$

de donde:

$$V_g = \frac{\epsilon_p}{\rho_p} \quad [9.14]$$

Con el método de penetración helio-mercurio pueden determinarse:

- El volumen de los poros
- La densidad del sólido
- La porosidad de la partícula catalítica

TAMAÑO DE LOS POROS

El tamaño de los poros (oscila entre 10 y 1.000 Å) influye en la posibilidad de acceso de los reactivos al interior de los poros debiendo conocerse:

- Radio medio del poro
- Distribución de tamaños
- Forma de interconexión

Determinación del radio medio de los poros: modelo de poros cilíndricos individuales (Wheeler, 1955):

El radio medio de los poros, \bar{r} , se calcula a partir de la superficie y el volumen:

$$S_g = \frac{2\pi\bar{r}L}{m} n \quad [9.15]$$

$$V_g = \frac{\pi\bar{r}^2L}{m} n \quad [9.16]$$

Dividiendo ambas ecuaciones:

$$\bar{r} = 2 \frac{V_g}{S_g} \quad [9.17]$$

Dos métodos para medir la distribución del volumen de poros (complementarios en función del tamaño de los poros):

- **Método de penetración de mercurio:** se basa en que el mercurio no moja a las superficies: la presión requerida para forzar al mercurio a entrar en los poros depende inversamente del radio de éstos. Se podrá obtener una gráfica de la presión en función del radio del poro (distribución de tamaños).
- **Método de desadsorción de nitrógeno:** saturar el catalizador con nitrógeno líquido y disminuir la presión, midiendo la cantidad de nitrógeno evaporado y desadsorbido: la presión de vapor de un líquido que se evapora de un capilar depende del radio de éste. Se podrá obtener una gráfica del volumen desadsorbido en función del radio del poro (distribución de tamaños).

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Preparación importante debido a que la composición química no es en sí suficiente para determinar la actividad, que depende de:

- Características estructurales
- Ciertas propiedades físicas
 - De agentes catalíticos
 - De soportes

Distinguir entre preparación de catalizadores:

- Formados sólo por el agente catalítico (catalizadores másicos)
- Depositados sobre un soporte (catalizadores soportados)

Preparación de **catalizadores másicos**:

- **Precipitación**: añadir un agente precipitante a disoluciones acuosas de los componentes deseados para obtener un precipitado poroso; el precipitado se lava, se seca y se activa.
- **Gelificación**: formar un precipitado coloidal que se gelifique, siendo un caso especial de la precipitación ordinaria y siguiéndose análogos procedimientos.
- **Mezcla húmeda**: mezclar los componentes, molidos al tamaño deseado, con agua, y luego secarlos y calcinarlos.

Preparación de **catalizadores soportados**:

- **Impregnación**: sumergir el portador en una disolución de agente catalítico que se deposita sobre la superficie del portador, seguido de secado y activación.
- **Precipitación**: sumergir el portador en una disolución de agente catalítico, empleando un agente químico que lo precipite sobre la superficie del portador.
- **Coprecipitación**: precipitar el soporte y el agente catalítico a partir de una disolución de ambos, seguido de conformado y secado.
- **Pulverización**: rociar la superficie externa del soporte con el agente catalítico, cuando aquél no es poroso.

SELECCIÓN DE CATALIZADORES

Fundamento del diseño de reactores catalíticos

Naturaleza del agente catalítico proporciona:

- Actividad
- Selectividad
- Vida útil

Conocimiento de:

- Interacción química de los reactivos con el agente catalítico
- Propiedades de los compuestos intermedios
- Propiedades físicas de los sólidos utilizados

Recopilar información sobre la experiencia práctica existente

Clasificación de los datos bajo dos criterios:

- Por tipos de catalizadores
- Por tipos de reacciones

La selección por **tipos de catalizadores** se resume en la siguiente relación:

- Metales
- Óxidos y sales metálicas
- Ácidos y bases

La selección por **tipos de reacciones** se resume en la siguiente relación:

- Hidrogenación y deshidrogenación
- Hidratación y deshidratación
- Halogenación y deshalogenación
- Oxidación

DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES

La actividad de un catalizador disminuye con el tiempo:

- Disminución muy rápida (del orden de segundos)
- Disminución muy lenta (varios años)

Catalizadores desactivados tienen que ser regenerados o sustituidos: la vida del catalizador es una consideración muy importante en el desarrollo de un proceso catalítico, ya que influye en el diseño y en la economía del proceso.

Existen tres formas de desactivación de un catalizador:

- **Envenenamiento** (“*poisoning*”): Pérdida de actividad por adsorción química de reactivos, productos o impurezas que van ocupando los centros catalíticos activos. La adsorción química de los agentes desactivantes (“venenos”) puede ser reversible (el catalizador puede ser regenerado) o irreversible.
- **Ensuciamiento** (“*fouling*”): Pérdida de actividad por deposición física sobre la superficie catalítica de especies químicas que cubren o bloquean los centros catalíticos activos. Las especies causantes del ensuciamiento pueden ser reactivos, productos o impurezas (depósitos carbonosos, “coque”, resultado de la reacción). El catalizador puede ser regenerado (quemando los residuos causantes del ensuciamiento).
- **Envejecimiento** (“*sintering*”): Pérdida de actividad por transformación estructural de la superficie catalítica (sinterización), del agente catalítico o del soporte, debido a incrementos de temperatura locales o al medio reactivo. Es independiente de las sustancias que intervienen en la reacción y el catalizador no puede ser regenerado.

Según el desarrollo de un modelo de desactivación, ésta puede ser de tres tipos:

- **Selectiva**: se produce un ataque preferente sobre los centros más activos; se da generalmente en los casos de envenenamiento
- **Uniforme**: se produce un ataque homogéneo de todos los centros activos; se da generalmente en los casos de ensuciamiento
- **Independiente**: no hay ataque sobre los centros activos, ya que no hay sustancias atacantes; se da generalmente en los casos de envejecimiento

MECANISMOS Y CINÉTICA DE DESACTIVACIÓN

Análisis simplificado de Levenspiel (1972) para la desactivación:

- Diferentes esquemas de reacción
- Reacción catalítica de orden n y desactivación de orden d .

Actividad del catalizador, a , en cualquier instante:

$$a = \frac{\text{velocidad a la que el catalizador convierte al reactivo } A}{\text{velocidad de reacción de } A \text{ con catalizador nuevo}} = \frac{-r_A}{-r_{A_0}} \quad [9.18]$$

Ecuación cinética:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n a \quad [9.19]$$

Para la desactivación, de orden m , que depende de la concentración de las sustancias i :

$$-r_d = -\frac{da}{dt} = k_d C_i^m a^d \quad [9.20]$$

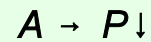
La forma específica de estas expresiones depende del mecanismo propuesto para la desactivación.

Método de obtención de parámetros cinéticos análogo al de las reacciones homogéneas:

- Partir de la forma más sencilla de ecuación cinética
- Observar si ajusta a los datos
- Si no ajusta se ensaya otra forma de ecuación cinética, hasta lograr el ajuste
- Principal dificultad: considerar un nuevo factor: la actividad

Cuatro esquemas principales de mecanismos:

○ **Desactivación en paralelo:**



$$-r_A = k C_A^n a \quad [9.22]$$

$$-r_d = k_d C_A^m a^d$$

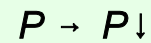
○ **Desactivación en serie:**



$$-r_A = k C_A^n a \quad [9.24]$$

$$-r_d = k_d C_R^m a^d$$

○ **Desactivación lateral:**



$$-r_A = k C_A^n a \quad [9.26]$$

$$-r_d = k_d C_P^m a^d$$

○ **Desactivación independiente:**

