

LA CATALISIS HETEROGENEA: SU PROBLEMATICA A TRAVES DE UN EJEMPLO

Autores: JAIME VÉLEZ:

Profesor adjunto de la cátedra de Físicoquímica en la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Litoral.

ESTEBAN CORNEJO:

Jefe de Trabajos Prácticos de la cátedra de Físicoquímica en la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Litoral.

EDUARDO A. LOMBARDO:

Profesor titular de la cátedra de Físicoquímica en la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Litoral.

I N T R O D U C C I O N

El por qué una sustancia es capaz de influir sobre la velocidad de reacción química permaneciendo prácticamente inalterada, ha llamado la atención de los investigadores por mucho tiempo. Berzelius, Ostwald, Arrhenius, por hacer algunos nombres, se ocuparon de este fenómeno (catálisis) desde el siglo pasado.

Durante mucho tiempo, sin embargo, la catálisis fue más un arte que una ciencia que crecía velozmente acicateado por su tremenda importancia industrial para la sociedad del siglo XX. Con la evolución científica de este siglo se desarrolla un amplio campo de estudio dedicado a los fenómenos catalíticos con ramificaciones importantes en áreas muy diversas. Así los catalizadores biológicos, las enzimas, son imprescindibles para

el mantenimiento de la vida misma y los catalizadores inorgánicos resultan necesarios para la producción de la mayoría de los productos de uso industrial. Los procesos químicos industriales que manejan mayores volúmenes de materias primas son posibles gracias al desarrollo de catalizadores adecuados y el perfeccionamiento de tales procesos consiste, en la mayoría de los casos, en la mejora del catalizador. Consecuentemente la catálisis, en su más amplia acepción, es estudiada universalmente.

En este trabajo se restringirá el extenso campo de esta disciplina al área de las reacciones químicas que ocurren en fase vapor catalizadas por sólidos, se planteará la problemática fundamental y a través de un caso estudiado en el Laboratorio de la Cátedra de Físicoquímica se ejemplificará la metodología de trabajo y el estado del conocimiento en el campo.

Problemática fundamental de la Catálisis — Es el estudio del mecanismo por el cual una sustancia es capaz de modificar la velocidad de una reacción química determinada. Más aún, en la mayoría de los casos, entre varias reacciones termodinámicamente posibles, sólo actúa sobre una de ellas.

Taylor propuso en 1925 la teoría de los centros activos¹, la cual establece la existencia en todo catalizador de centros de estructura especial que son los responsables de la actividad catalítica. Sin embargo, desde entonces hasta nuestros días se investiga afanosamente tratando de estaflecer la “naturaleza de estos centros activos” y su forma de acción.

Es claro que no existe un solo tipo de centro activo sino que éstos variarán de un catalizador a otro. Más aún, los centros activos de un dado catalizador se modifican con la historia previa del mismo y con las condiciones de trabajo a que se ve sometido el catalizador en cuestión. Un estudio detallado y general del problema escapa a los límites de este trabajo. Lo que en realidad se pretende aquí es ilustrar con un caso concreto la metodología para abordar este complejo problema.

¹ H. S. TAYLOR, Proc. R. Soc. A 108. 105 (1925).

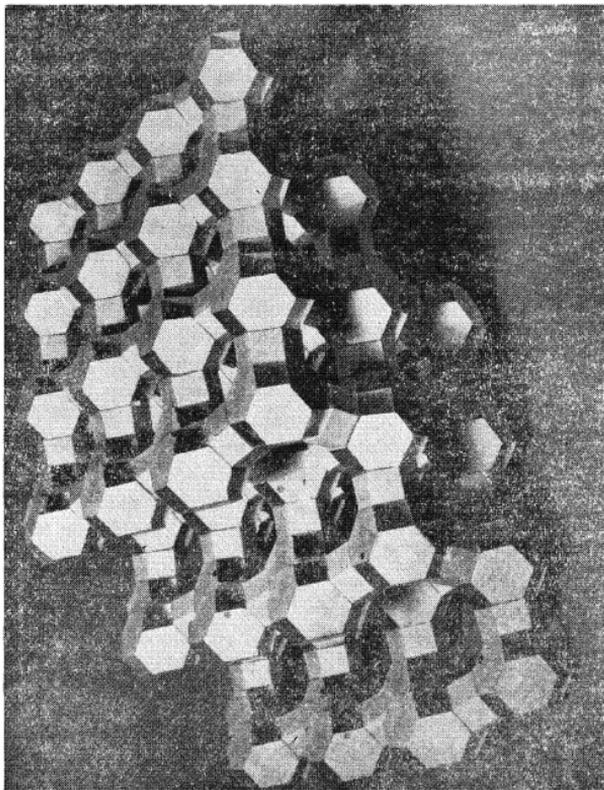


Fig. 1: Modelo de Y-Zeolita. Los vértices representan Si o Al, las aristas oxígeno.

Sistema en estudio. Se pretende contribuir a la dilucidación de la naturaleza de los centros activos de las zeolitas. El lector no especialista en el tema se preguntará quizás qué son las zeolitas y también para qué se estudian.

Las zeolitas son silico-aluminatos cristalinos de fórmula $(Al_2O_3)_x \cdot (SiO_2)_y$ y de estructura bien definida que se encuen-

tran en la naturaleza y se sintetizan industrialmente. Un modelo de la estructura de un cierto tipo de zeolitas sintéticas, llamado zeolita Y, se ve en la figura 1.

Dos razones han convergido en forma simbiótica para suscitar una intensa investigación sobre la actividad catalítica de las zeolitas. Por un lado, su introducción como nuevos catalizadores en el proceso de craqueo de la industria del petróleo a principios de la década del 60 aportó una importante mejora al mismo ². Consecuentemente, ésto despertó grandes expectativas a nivel industrial que condujeron al desarrollo de nuevas aplicaciones ³. Desde el punto de vista científico al tratarse de materiales cristalinos de estructura bien definida la comunidad de investigadores se vio acicateada por la posibilidad de poder individualizar los centros activos con posiciones cristalográficas bien definidas en el caso de un catalizador de reconocido interés industrial.

Al iniciarse este trabajo la estructura del catalizador sólido era bien conocida pero todavía existían discrepancias sobre la naturaleza de los centros activos. Para estudiar este aspecto se decidió concentrar los esfuerzos en el estudio de una variedad catiónica, la Na-Y-Zeolita.

En la tabla 1 se resumen las etapas seguidas a partir del objetivo fijado hasta completar el plan. En la primera columna se explicita el objetivo del trabajo en consonancia con el estado actual del conocimiento en el tema. Para completar esta etapa fue necesario efectuar una exhaustiva investigación bibliográfica. La segunda etapa consiste en elegir una reacción química que sirva a los objetivos expuestos. Esta debe ocurrir con baja acidez o sea debe ser una reacción "fácil" pero al mismo tiempo es deseable que permita caracterizar la actividad y selectividad del catalizador. La isomerización de butenos normales cumplía aparentemente estos requisitos. ¿Pe-

² C. J. PLANCK and E. J. ROSINKI, Chem. Eng. Progress, Symposium Series, 63, (73), 26 (1967).

³ W. M. MEIER and J. B. UYTTERHOEVEN, Advances in Chemistry Series 121, Preface.

T A B L A I
 PLAN DE INVESTIGACION

Objetivo	Reacción elegida	Mecanismo de reacción	Naturaleza de la acción catalítica
Determinación del origen de la actividad catalítica de Na-Y-Zeolitas. Bibliografía: Indica dos posibilidades:	Isomerización de n-butenos por requerir baja acidez y permitir el estudio de actividad y selectividad.	Bibliografía: No se estudió esta reacción sobre el mismo catalizador. Sobre otros similares había discrepancia con respecto al mecanismo.	Cumplida la etapa anterior se estudia el efecto de: <ol style="list-style-type: none"> a. Impurezas b. Vacancias protónicas
<ol style="list-style-type: none"> a. Vacancias o impurezas b. Interacción Na + H₂O 		Conclusión: Se debe caracterizar el mecanismo de la reacción.	<ol style="list-style-type: none"> c. Agregado de pequeñas cantidades de agua.

ro, se conocía su mecanismo sobre Na-Y-Zeolitas? La respuesta era negativa. Más aún, en catalizadores similares parecía ocurrir por distintos mecanismos⁴. En consecuencia se pasa a la tercera etapa: estudiar el mecanismo de la reacción. Dilucidado esto, se puede abordar la cuarta etapa donde se trata de profundizar en la **naturaleza de la actividad catalítica**.

Una vez explicitados los objetivos y las etapas en que se divide el trabajo se pasa a considerar las técnicas experimentales utilizadas.

TECNICAS EXPERIMENTALES

Catalizador — En este caso particular el catalizador está muy bien caracterizado. Sin embargo, debe notarse que muchas veces se deben utilizar técnicas muy sofisticadas con este objetivo. La mayor preocupación en este caso fue la de purificar en grado sumo el material obtenido de la Compañía Linde, pues éste contiene impurezas catiónicas que hubieran enmascarado los resultados⁵.

Reactivos — Se utilizaron n-butenos de elevada pureza y para algunas experiencias, butenos marcados con C₁₄ y C₄D₆.

Tipos de reactores — a) Reactor discontinuo (Batch), esencialmente para determinar la cinética, b) Reactor de pulso, para las experiencias con trazadores, c) Reactor de flujo pistón, para la verificación de algunas experiencias efectuadas con el de pulso.

Técnicas analíticas — Cromatografía gaseosa para separar los productos de la reacción; Contador Geiger para identificar productos radioactivos; Espectrometría de Masas para detectar las especies conteniendo diferentes números de átomos de

⁴ W.K. HALL, Chem. Eng. Progress, Symposium Series, 63, (73), 68 (1967).

⁵ E.A. LOMBARDO, G.A. SILL and W.K. HALL, J. CATALYSIS, 22, 54 (1971).

deuterio; Resonancia Magnética Nuclear de alta resolución para identificar la ubicación de deuterio en la molécula.

Nótese la variada gama de elementos técnicos necesarios para el estudio del problema.

RESULTADOS

1 – *Mecanismo de reacción*: los resultados obtenidos pueden resumirse así:

a) La cinética es de 1er. orden ⁶.

b) Se estudió el sistema reaccionante en un amplio rango de temperaturas (200-320°C) y se encontró que por debajo de 260°C las selectividades no variaban con la temperatura (^{7,8}). Esto significa que no hay diferencias en los topes de las barreras de energía de activación que vinculan los tres isómeros.

c) Experiencias utilizando trazadores radioactivos confirmaron que los tres isómeros podían interconvertirse directamente. Esto se hizo para descartar la posibilidad de que uno de ellos fuera paso obligado entre los otros dos ⁷. Sino hubiese sido así, el mecanismo propuesto más abajo para esta reacción no tendría consistencia.

d) Las experiencias con especies deuteradas indicaron que cada vez que se producía un acto de isomerización se intercambiaba un H por un D o viceversa ⁶.

En definitiva, todos estos resultados experimentales son consistentes con un mecanismo del tipo ion carbonio con el ejemplificado en la Fig. 2a. Allí se observa que al interconvertirse los isómeros se debe pasar siempre por el ion carbonio.

⁶ E.A. LOMBARDO and W.K. HALL, A.I. Ch. E. Journal, 17, 1229 (1971).

⁷ E.A. LOMBARDO and W.K. HALL, Proc. 5th Int. Congr. Catal., 2, 1365 (1973).

⁸ E.A. LOMBARDO and J. VÉLEZ, Adv. in Chem. Series 121, 553 (1973).

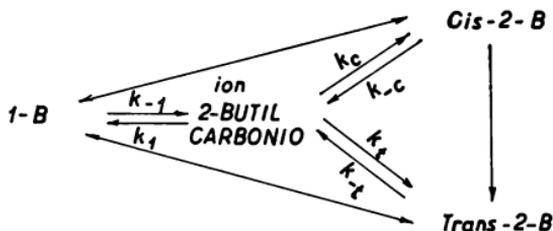


Fig. 2a: Modelo de reacción.

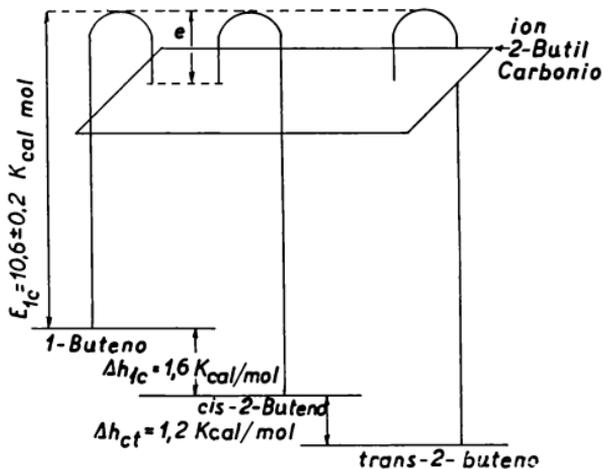


Fig. 2b: Perfil de Energía de activación de la isomerización de n-butenos sobre Na-Y-Zeolita.

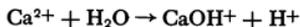
O sea que simultáneamente con cada acto de isomerización se intercambia un hidrógeno de la molécula y que los tres isómeros deben interconvertirse directamente como lo indica la experiencia con trazadores radioactivos.

El perfil de energía de activación de la Fig. 2b. refleja los resultados indicados en el punto b observándose la coincidencia en el tope de las energías de activación.

Propuesto un modelo para esta reacción es importante verificar su capacidad de predicción. Para ello se estudió un sistema muy relacionado pero que ofrece algunas variantes: el de los pentenos normales (^{9, 10}). Para los objetivos de este trabajo se muestra en la Tabla 2 como el modelo propuesto explica las selectividades halladas experimentalmente con los butenos y pentenos normales.

2 - *La naturaleza de los centros activos.* Establecido el mecanismo de la reacción, corresponde ahora inquirir sobre el origen y centro(s) de actividad catalítica del sólido en estudio. Si los centros activos son originados por impurezas o vacancias catiónicas un aumento moderado de una o ambas se correlacionaría con un aumento de la actividad catalítica.

La figura 3 muestra precisamente un aumento lineal de la actividad catalítica con la concentración de protones introducidos en la red ya sea por la incorporación de calcio o por la extracción de sodio ⁹. Los cationes divalentes, por ejemplo Ca²⁺, pueden generar protones, que se ubican en la red, por la reacción de hidrólisis:



La evidencia experimental de que la interacción de agua con calcio y no agua con sodio es capaz de generar centros activos se muestra en la figura 4. Aquí se observa que con el, agregado de cantidades muy pequeñas de agua se alcanza rápidamente una actividad constante. La cantidad de agua incorporada es muchísimo menor que la necesaria para que se

⁹ E. A. LOMBARDO, J. VÉLEZ, E.A. CORNEJO y J.A. HEINZ, Revista de la Facultad de Ingeniería Química 40/1, 137 (1971/72).

¹⁰ E. A. LOMBARDO, J. VÉLEZ y E. CORNEJO, Acta Científica Venezolana, 25, 155 (1973).

TABLE 2
Comparación de Resultados

Reactivo	Catalizador	$E_{1c} - E_{1t}$	$E_{c1} - E_{et}$	k_{1c}/k_{1t}	k_{c1}/k_{ct}	k_{c1}/k_{t0}	Temperatura
		(exp.)	(exp.)	calc. exp.	calc. exp.	calc. exp.	
C_4H_6	Na-Y-Z 0,02 % Ca	$0,0 \pm 0,2$	$0,0 \pm 0,2$	1 1,2	3 2,8	3 2,4	170 - 250
C_3H_{10}	Na-Y-Z 0,02 % Ca	$0,0 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,2$	1 0,79	0,34 0,34	0,34 0,41	170
C_2H_{10}	Na-Y-Z 0,1 % Ca	$0,0 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,2$	1 0,81	0,34 0,34	0,34 0,45	170

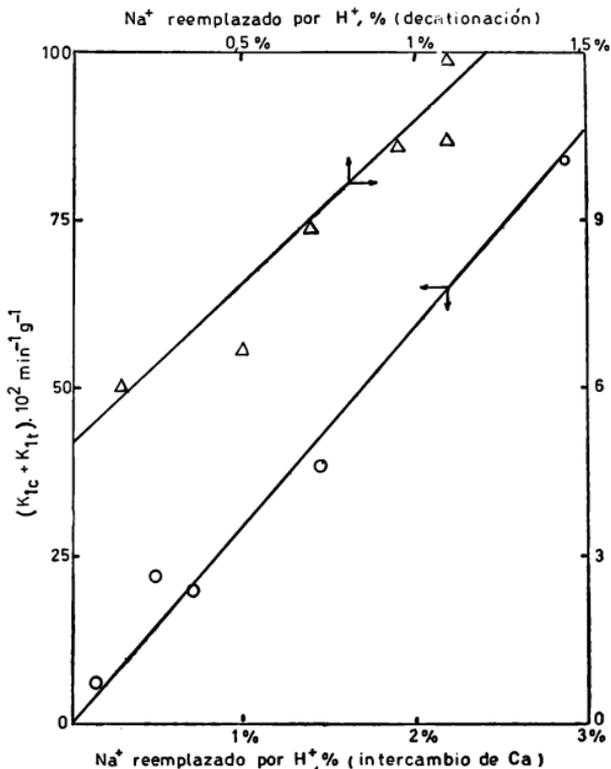


Fig. 3: Variación de la actividad catalítica de Na-Y-Zeolita con el contenido de H.

disponga de una molécula de agua/ Na^+ , lo que está de acuerdo con la idea de que la reacción de hidrólisis sea la generadora de centros activos. Nótese la pequeña proporción de Na reemplazados por Ca.

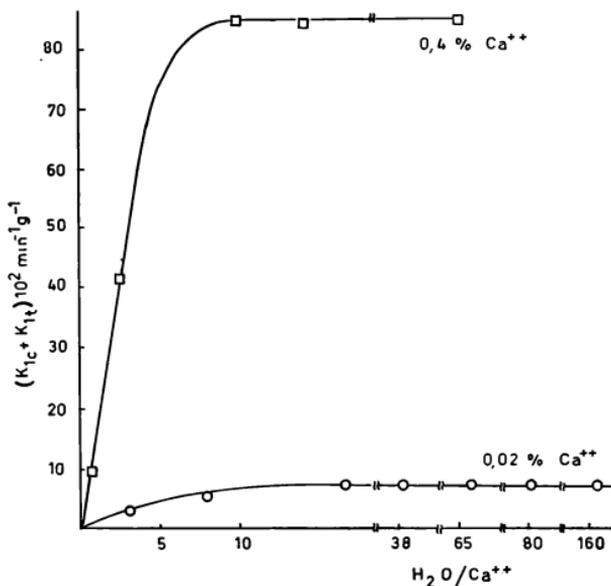


Fig. 4: Variación de la actividad catalítica con el agregado de agua como co-catalizador.

CONCLUSIONES

- La reacción de isomerización ocurre por un mecanismo de tipo ion carbonio. Consecuentemente, centros ácidos del tipo Brönsted o Lewis catalizarán la isomerización. Los resultados obtenidos con moléculas deuteradas indican que los centros actuantes son del tipo Brönsted.
- Los efectos observados cuando se sustituye Na^+ por H^+ y el comportamiento del sistema frente al agregado de muy pe-

queñas cantidades de agua indican que los centros activos pueden ser identificados con grupos OH de la red zeolítica. Estos resultados son consistentes con las evidencias reportadas por espectroscopía de infrarrojo mediante la cual se han caracterizado grupos oxidrilo de características ácidas bien definidas¹¹⁻¹³.

COMENTARIOS FINALES

Al escribir las conclusiones del trabajo surgen dos aspectos importantes sobre los que se quiere llamar la atención del lector.

Puede aparecer de la lectura de las conclusiones que el trabajo logró sus objetivos en forma total y que el caso estuviera cerrado. Sin embargo quedan algunas incógnitas sin respuesta. Así ejemplo cuando se dijo que el sistema era interpretable en términos de un cierto modelo por debajo de una temperatura determinada. ¿Qué pasa entonces por encima de la misma? La contestación ha requerido iniciar otras líneas de investigación de magnitud comparable a la aquí expuesta y cuyas conclusiones escapan a los objetivos de esta publicación.

Otro aspecto que se quiere dejar bien claro es el carácter dinámico de la programación de la investigación. El investigador al escribir sus trabajos generalmente indica con más o menos claridad el programa seguido en la investigación como se ha hecho aquí en la Tabla 1. Sin embargo el programa reconocido al terminar el trabajo es generalmente muy distinto al que se propuso el investigador al iniciar el mismo. Esto no

¹¹ J.W. WARD, *J. Catalysis*, **10**, 34 (1968); *J. Phys. Chem.*, **72**, 4211 (1968).

¹² a) L.G. CRISTENER, B.V. LIENGMÉ and W.K. HALL, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1679 (1968).

b) J.B. UYTTERHOEVEN, R.S. SCHOONHEYDT, B.V. LIENGMÉ and W.K. HALL, *J. Catalysis*, **13**, 425 (1969).

¹³ J.W. WARD, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1042 (1968).

significa que no se deba hacer una programación al iniciar una línea de investigación, pero sí que el equipo de trabajo debe tener bien en claro que esta programación debe ser continuamente confrontada con la realidad experimental. Mas aún una actitud abierta y ágil en este sentido permite la adecuación de los objetivos hacia metas absolutamente no previstas al iniciar el trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Se valora especialmente el aporte de los señores José Luis Nicastro y Jorge Alberto Reinheimer por la competente realización de las experiencias cinéticas que posibilitaron este trabajo. También se reconoce al señor Oscar Charles su asistencia técnica en aspectos relativos a la instrumentación del laboratorio y al señor Antonio Pareja por su eficaz atención en la construcción y mantenimiento de los equipos de alto vacío.

Se agradece el apoyo financiero del programa por parte del CONYCE (Subsidio N° 4837/71) y de la programación de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional del Litoral.

Parte de los resultados experimentales aquí presentados fueron obtenidos por uno de los autores en la Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, Pa., USA.