

CATALIZADORES. ¿LA PIEDRA FILOSOFAL DEL SIGLO XX?

Autor: SERGIO FUENTES / GABRIELA DÍAZ

- [COMITÉ DE SELECCIÓN](#)
- [EDICIONES](#)
- [PRÓLOGO](#)
- [I. HISTORIA DE LA CATÁLISIS](#)
- [II. ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LA CATÁLISIS Y LOS CATALIZADORES](#)
- [III. CATÁLISIS HOMOGÉNEA](#)
- [IV. CATÁLISIS ENZIMÁTICA](#)
- [V. CATÁLISIS HETEROGÉNEA](#)
- [VI. APLICACIONES INDUSTRIALES](#)
- [LECTURAS RECOMENDADAS](#)
- [COLOFÓN](#)
- [CONTRAPORTADA](#)



COMITÉ DE SELECCIÓN

Dr. Antonio Alonso

Dr. Gerardo Cabañas

Dr. Juan Ramón de la Fuente

Dr. Jorge Flores Valdés

Dr. Leopoldo García-Colín Scherer

Dr. Tomás Garza

Dr. Gonzalo Halffter

Dr. Raúl Herrera

Dr. Jaime Martuscelli

Dr. Hector Nava Jaimes

Dr. Manuel Peimbert

Dr. Juan José Rivaud

Dr. Julio Rubio Oca

Dr. José Sarukhán

Dr. Guillermo Soberón

Coordinadora:

María del Carmen Farías

Inicio |



Primera edición (La Ciencia desde México), 1988

Tercera reimpresión, 1995

Segunda edición (La Ciencia para Todos), 1997

Se prohíbe la reproducción total o parcial de esta obra sea cual fuere el medio, electrónico o mecánico, —incluido el diseño tipográfico y de portada—, sin el consentimiento por escrito del editor.

PORTADA: Fotografía de alta resolución obtenida con el microscopio electrónico del IFUNAM, y digitalizada en computadora. Muestra un catalizador en el que se observan filas y conjuntos atómicos de rodio soportados en una red de óxido de titanio. Fue tomada por A. Vázquez y G. Pérez-Ramírez.

La Ciencia para Todos es proyecto y propiedad del Fondo de Cultura Económica, al que pertenecen también sus derechos. Se publica con los auspicios de la Secretaría de Educación Pública y del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

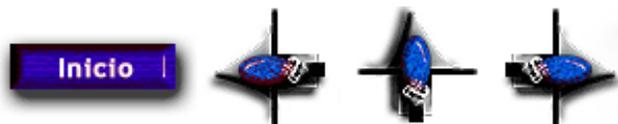
D. R. © 1888 FONDO DE CULTURA ECONÓMICA, S. A. DE C. V.

D. R. © 1997 FONDO DE CULTURA ECONÓMICA

Carretera Picacho-Ajusco 227, 14200 México, D.F.

ISBN 968-16-5233-9

Impreso en México



PRÓLOGO

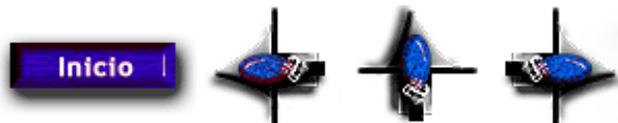
EN LA segunda mitad del siglo XX hemos vivido avances muy importantes en la ciencia y la tecnología, como por ejemplo en la electrónica, la física nuclear, la biología y la medicina. Sin embargo, la fuerza primaria que ha permitido tal desarrollo ha sido el petróleo. Este ha sido la fuente natural no renovable básica (y continúa siéndolo) para la obtención de la energía en el mundo. Han debido resolverse gran número de problemas científico-técnicos en la industria del petróleo, a lo largo de casi cuarenta años, para llegar a obtener la amplia gama de productos derivados del petróleo de los cuales gozamos actualmente: combustibles, fibras sintéticas, aceites, detergentes, plásticos, productos químicos, etc., incluyendo la producción de alimentos. Esta revolución pacífica alrededor del petróleo (ya que han existido un gran número de las otras) ha sido posible en un noventa por ciento gracias a la utilización de los catalizadores. Estas sustancias han permitido obtener procesos energética y financieramente más económicos o nuevos productos de mayor pureza o rendimiento. Es por este motivo que la fórmula de tales sustancias se mantiene celosamente en secreto y sólo pueden ser adquiridas a costos muy elevados. No es un secreto que las compañías más grandes del mundo son las petroleras y que entre ellas se destacan las que venden tecnología de explotación y refinación.

Los catalizadores en una forma imaginaria pueden compararse con la piedra filosofal de los alquimistas, ya que permiten transformar el petróleo no en oro, sino en una serie de productos cotidianos indispensables.

Si bien los catalizadores han tenido su principal aplicación en la transformación del petróleo, su campo de acción es muy extenso abarcando hasta los enzimáticos (biológicos). En general cuando una reacción se lleva a cabo muy lentamente puede ser acelerada o catalizada por el uso adecuado de algún catalizador. La solución al enigma de cuál es el catalizador más adecuado, en qué forma y bajo qué condiciones debe operar en una reacción dada, es materia de un conjunto de conocimientos que durante mucho tiempo estuvieron basados en el empirismo y que sólo recientemente ha sido reconocido como ciencia: la catálisis. Esta rama del quehacer científico destinada a la comprensión del *modus operandi* de los catalizadores requiere de la aplicación de varias disciplinas entre las que destacan la cinética-química, la física de superficies, la físico-química, la ingeniería química, la química orgánica, la física del estado sólido y la ciencia de materiales, entre otras. De esta forma el fenómeno catalítico es una muestra clara de la unión fundamental que debe existir entre investigación científica e investigación tecnológica para beneficio de la humanidad.

En este libro los autores nos hemos puesto como objetivo conjuntar lo esencial de ambas aplicaciones con la finalidad de describir los principios de acción catalítica así como mostrar su injerencia en la vida cotidiana.

En los capítulos III, IV y V se dan las ecuaciones cinéticas que dan cuenta de los fenómenos catalíticos homogéneos, heterogéneos y enzimáticos. Estos tres capítulos son más adecuados para estudiantes y profesionistas interesados en un conocimiento más detallado de la catálisis. Se sugiere al lector no especializado pasar del capítulo II al capítulo VI.



I. HISTORIA DE LA CATÁLISIS

DE LA EDAD DE LA PIEDRA A LA EDAD DEL ORO NEGRO

EN LA Edad Media los conocimientos relacionados con las transformaciones químicas eran manejados a nivel de magia y poderes sobrenaturales por un grupo de "iniciados". En este contorno los "iniciados" o alquimistas observaron que la presencia de algunos elementos extraños en una mezcla, hacía posible la obtención de algunos productos útiles al hombre. Desconociendo la naturaleza del fenómeno llegaron a imaginar que debería haber alguna substancia que cambiara los metales comunes como el plomo y el hierro en el metal más valioso hasta entonces conocido, el oro. A esta misteriosa substancia nacida de la imaginación del hombre se le llamó la *pedra filosofal*. Analizando su significado se puede deducir que el vocablo "pedra" posiblemente provino de la observación generalizada de que un mineral o substancia sólida era el causante de los fenómenos observados. El vocablo filosofal es claramente calificativo de una concepción puramente imaginativa del fenómeno. Siglos pasaron en esta búsqueda sin que se lograra transformar más que el hierro en sulfuro de hierro (pirita) al que se le conoce como el "oro de los tontos", por el brillo y color similares que este material tiene con el oro. El desconocimiento de los principios de la termodinámica clásica impidió a los alquimistas saber que intentaban llevar a cabo un proceso imposible de realizar.

La acumulación de experiencias y observaciones en este campo de las transformaciones casi mágicas, llevó a la asimilación de estos fenómenos en una definición propuesta por Berzelius en 1836.

La descripción textual del fenómeno es la siguiente: "Se ha probado que algunas substancias simples o compuestas, solubles o insolubles, tienen la propiedad de ejercer sobre otras sustancias un efecto muy diferente al de la afinidad química. A través de este efecto ellas producen descomposición en los elementos de esas sustancias y diferentes recombinaciones de esos elementos, de los cuales ellas permanecen separadas[...] Esta nueva fuerza desconocida hasta hoy es común a la naturaleza orgánica e inorgánica. Yo no creo que sea una fuerza completamente independiente de las afinidades electroquímicas, por el contrario, es una nueva manifestación de esa afinidad. Sin embargo, como no podemos ver su conexión y mutua dependencia es más conveniente dar a esta fuerza un nombre separado. Yo la llamaré *fuerza catalítica* y llamaré a la descomposición de substancias por esta fuerza *catálisis*, de manera similar que a la descomposición de substancias por la afinidad se le llama *análisis*."

En contraste con la piedra filosofal que fue el sueño de los alquimistas, los catalizadores no pueden transmutar los metales baratos en oro, aun cuando llegan a producir materiales valiosos a partir de materia prima de poco valor.

La reacción catalítica más antigua promovida por el hombre es la fermentación del vino, la cual según análisis de textos antiguos debió haber empezado aproximadamente 5 000 años a.C. Esta reacción tan única que puede ser considerada como una bendición de la naturaleza (o la inversa para unos pocos) es una reacción de catálisis enzimática, en la cual la enzima zimasa transforma selectivamente los azúcares en alcohol. ¡Recuerde que la calidad depende de la enzima y la cantidad de usted!

Le sigue en edad de aplicación la hidrólisis de grasas animales para la manufactura de jabón, utilizando como catalizador las cenizas de la madera (ricas en óxido de potasio).¹ 

En la Edad Media los alquimistas llevaban a cabo algunas reacciones catalíticas para producir compuestos como el ácido sulfúrico, sin embargo, fue hasta principios del siglo XIX cuando ya hubo una generalización de los hechos:

1812 Thenard observó la descomposición espontánea del agua oxigenada al adicionar polvos metálicos.

1817 Sir Humphrey Davy reportó que un hilo de platino en contacto con alcohol se ponía incandescente, a la vez que aparecía simultáneamente ácido acético.

1825 Fumiseri sugirió que debía existir un lazo posible entre la adsorción y la reacción química, dando importancia a la heterogeneidad de las superficies.

1831 Se encuentra la primera patente para la oxidación de S02 catalizada por esponja de platino.

1834 Faraday hace mención al fenómeno de envenenamiento de los metales por ciertas impurezas.

1836 Berzelius agrupó todas esas observaciones atribuyéndolas a una fuerza misteriosa capaz de destruir las uniones moleculares.

1915 Empieza la explotación industrial del proceso de síntesis de amoniaco descubierto por Haber, el cual es catalizado por el hierro.

1920 Aparece el primer libro de catálisis escrito por Paul Sabatier y que de alguna manera fue la punta del iceberg de la serie de conocimientos y aplicaciones futuras.

A partir de los años 1939-1940 con la guerra vino la explotación masiva de los recursos petroleros.

Fundamentalmente el crecimiento de esta industria en esos años estuvo ligado al desarrollo de un catalizador, el catalizador de desintegración. Este proceso produce la ruptura de moléculas pesadas del petróleo en moléculas o fracciones más ligeras para su uso en gasolinas principalmente. Este catalizador ha sido mejorado a través del tiempo en varias ocasiones, siendo actualmente el más utilizado en la refinación del petróleo. En la actualidad se considera que de los procesos de transformación química del petróleo el 90% son catalíticos. Hasta la fecha el desarrollo y mejoramiento tecnológico de los procesos del petróleo ha ido más rápido que la comprensión de los numerosos fenómenos que están involucrados en ellos. Esto hace que en algunos aspectos se considere que la

*catálisis*²  es una disciplina tecnológica y empírica, más que de investigación científica. Sin embargo, a partir de mediados de los años setenta el estudio de los fenómenos catalíticos ha crecido muy fuertemente de manera que se puede considerar en la actualidad una rama de la ciencia.

Entre los procesos catalíticos más importantes por su volumen de aplicación en estos momentos se pueden citar:

- La síntesis de amoniaco, producto del cual México tenía planeado ser el mayor productor del mundo.
- La síntesis de ácido sulfúrico, de la cual se decía hasta hace unos años que su producción era un índice del grado de desarrollo industrial de un país.
- La hidrogenación de aceites y grasas vegetales para consumo alimenticio.
- La desintegración catalítica que aumenta el rendimiento del petróleo en productos ligeros.
- La reformación de gasolinas para uso en automóviles y camiones.
- Los convertidores catalíticos en los escapes de automóvil para disminuir la contaminación atmosférica.
- Los procesos de hidrotratamiento (hidrodesulfuración, hidrogenación, hidrodemetalización) para disminuir impurezas del petróleo.



[Nota 1] [[<--](#)]

1 Un experimento que demuestra el efecto catalítico de una sustancia sólida se puede realizar fácilmente: si a un terrón de azúcar se le acerca la flama de un cerillo, normalmente no se quema, sin embargo si se le agregan cenizas de cigarro, el terrón será consumido por el fuego. El óxido de potasio de las cenizas actúa como catalizador de oxidación (combustión).

Inicio |

[Nota 2] [←]

2 La palabra *catálisis* viene de dos palabras griegas, el prefijo *kata* que significa disminución y del verbo *lysis* cuyo significado es romper. Berzelius probablemente utilizó el vocablo catálisis para denotar la ruptura de las fuerzas que inhiben la reacción entre moléculas.

Inicio |

II. ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LA CATÁLISIS Y LOS CATALIZADORES

EL CATALIZADOR, ANIMADOR DE LA FIESTA

EL TÉRMINO *catálisis* agrupa al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente *in-situ*. Bajo tal condición la catálisis es una rama de la *cinética química*.

La cinética química se ocupa del estudio dinámico de las reacciones químicas tomando en cuenta el mecanismo en el nivel molecular de tales transformaciones. El concepto de velocidad de reacción traduce la rapidez con la que en un sistema se produce una transformación química. La reacción química global se lleva a cabo a través de etapas las cuales en su conjunto constituyen el *mecanismo de reacción*. La velocidad se define en términos de parámetros que pueden ser medidos durante la transformación; así, podemos definirla como la variación de la concentración de uno de los reactivos que desaparece, o de uno de los productos que aparece, en el sistema respecto del tiempo.

Para una reacción química del tipo



la velocidad de la reacción puede representarse como

$$v = \frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = +\frac{dC}{dt} = +\frac{dD}{dt}$$

donde $\frac{dA}{dt}$, $\frac{dB}{dt}$, $\frac{dC}{dt}$ y $\frac{dD}{dt}$ presentan la variación de la concentración de A, B, C o D respecto del tiempo y el signo (-) representa la desaparición de reactivos (A o B) y el signo (+) la aparición de productos (C o D).

De manera general, las características de una reacción pueden ser determinadas si se conoce a cada instante la composición química del sistema. En la mayoría de las reacciones, la velocidad de transformación es proporcional a la concentración de reactivos elevados a una potencia; por ejemplo para la reacción



$$V \propto [A]^p[B]^q, \text{ o } V = k[A]^p[B]^q$$

donde

k = constante de proporcionalidad

(constante de velocidad)

p y q = órdenes parciales de reacción

$p + q = n = \text{orden global de reacción}$

Los órdenes de velocidad pueden ser enteros, fraccionarios, positivos, negativos, o aun cero. En general este orden no está relacionado con la estequiometría de la reacción, sino más bien con el mecanismo de la misma.

Para que una reacción química se lleve a cabo, es necesario suministrar una cierta cantidad de energía a las moléculas de reactivo. Esto puede ser representado de la manera siguiente para la reacción anterior (Figura 1).

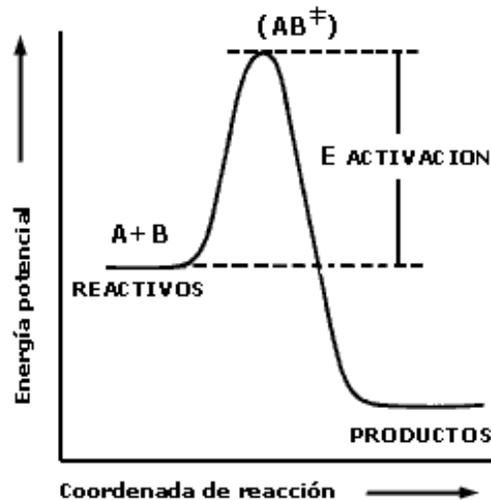


Figura 1. Diagrama de energía potencial para una reacción exotérmica.

Las moléculas de A y B son "activadas" de manera que se favorezca su combinación para llegar a un cierto "estado de transición" o "complejo activado" (AB^\ddagger en el diagrama), el cual al descomponerse puede dar lugar a los productos. La barrera energética que separa los reactivos de los productos se denomina *energía de activación*. La velocidad de reacción depende de esa energía de activación a través de la constante de velocidad (k). Esta constante de velocidad depende también de la temperatura y la forma matemática de representarla es a través de la llamada ley de Arrhenius.

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

- donde: k = constante de velocidad
 k_0 = factor preexponencial
 E_a = energía de activación
 R = constante de los gases ideales
 T = Temperatura en grados K

De la ecuación de Arrhenius podemos observar que la dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la barrera energética (E_a) es inversamente exponencial.

El término k_0 o factor preexponencial comprende el número de choques efectivos entre las moléculas de reactivo encontrando su origen en la teoría cinética de los gases. El término exponencial que incluye la energía de

activación en la ecuación anterior es mayor que el término preexponencial (k_0) siendo por tanto generalmente el factor determinante de la velocidad de una reacción química. En la figura anterior se observa que los productos se encuentran en un nivel energético menor que los reactivos, lo que significa que durante la reacción se ha producido un desprendimiento de energía (generalmente en forma de calor). La reacción en cuestión se denomina entonces *exotérmica*. Si se hubiera producido el fenómeno inverso la reacción sería *endotérmica*.

W. Ostwald fue el primero en señalar que la presencia de un *catalizador* en el sistema de reacción se limita a modificar la *velocidad de la transformación*. El catalizador no se considera ni reactivo ni producto en la reacción.

Otras definiciones de catalizador son:

- Un catalizador es una sustancia que sin estar permanentemente involucrada en la reacción, incrementa la velocidad con la que una transformación química se aproxima al equilibrio.
- Un catalizador es una sustancia que químicamente altera un mecanismo de reacción así como la velocidad total de la misma, regenerándose en el último paso de la reacción.

Una reacción puede llevarse a cabo en una, dos o tres etapas denominadas elementales, durante las cuales participan las moléculas de los reactivos. En general, existirá una etapa más lenta que las otras y será ésta la que determine la velocidad global de la transformación. *Catalizar* una reacción implica reemplazar este paso por varias etapas más rápidas que se llevan a cabo *sólo* en presencia del catalizador. Esto significa que la intervención del catalizador abre un camino nuevo a la reacción, compuesto de reacciones elementales con energía de activación menor (Figura 2).

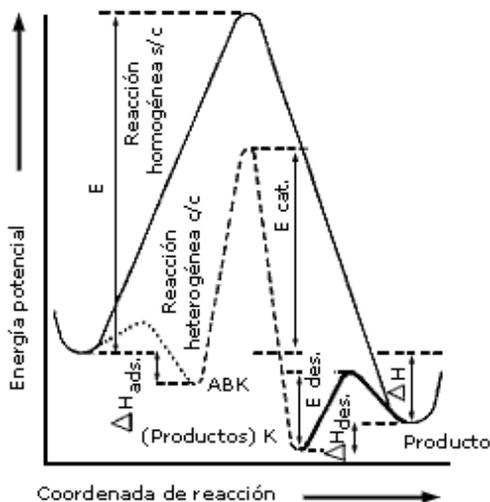
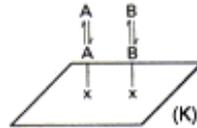


Figura 2. Curva de la energía potencial a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso catalítico heterogéneo.

Podemos analizar el efecto del catalizador utilizando la teoría de colisiones (aunque no es la única forma):

En la figura 2 la reacción sin catalizador entre una molécula gaseosa de A y una de B se lleva a cabo por el camino marcado con una línea continua de manera similar a lo ilustrado en la figura 1. Al introducir el catalizador (K), A y B interaccionan con él, si el catalizador es heterogéneo (sólido), se dice que A y B se adsorben en la superficie, formando un complejo superficial ABK inestable (línea punteada). Este complejo superficial reaccionará al suministrarle energía de manera que formará los productos que aún quedan fijos (línea de guiones) sobre la superficie. Para sacar los productos adsorbidos, es necesario otra pequeña energía que nos conduce al estado final productos +K (doble línea). El proceso homogéneo en una sola etapa ha sido substituido por tres etapas que son:

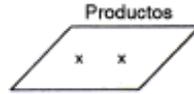
a) Adsorción de reactivos en la superficie catalítica



b) Reacción en superficie

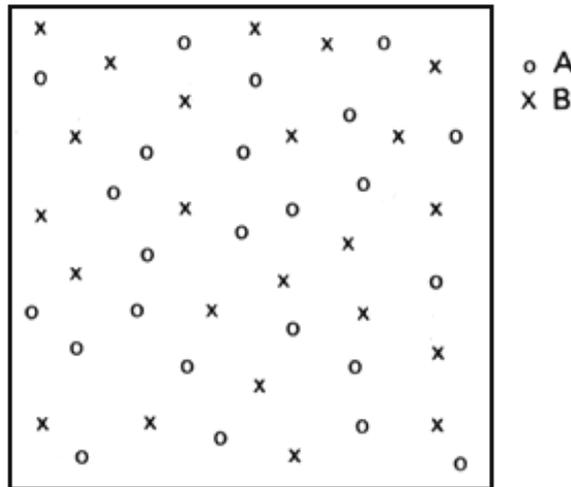


c) Desorción de productos de la superficie



En estos esquemas los signos **x** representan los "sitios activos" del catalizador.

En el esquema de la figura 2 el aumento en la velocidad de la reacción (número de moléculas de **A** o **B** transformadas por unidad de tiempo) es proporcional a la diferencia entre $E - E_{cat}$.



La teoría de las colisiones explica que la velocidad de una reacción química es función del número de choques que se efectúan entre las moléculas de reactivos con determinada energía. Imaginemos un recipiente cerrado en el cual introducimos dos gases, **A** y **B**, a temperaturas bajas las moléculas se mezclan homogéneamente en función de sus densidades; así si los dos gases son ligeros, como N_2 y O_2 la composición será la misma en cualquier punto. Si calentamos este recipiente las moléculas aumentan su energía y en consecuencia se llevarán a cabo un mayor número de choques dentro del recipiente. A una temperatura determinada la fuerza y el número de choques es tal que las moléculas de **A** y **B** tenderán a disminuir y a la vez un nuevo tipo de moléculas aparecerán (los productos). El número de moléculas de **A** y **B** o las nuevas que aparecen por combinación de **A** y **B** están ligadas a través de la estequiometría y el mecanismo de la reacción. Si llamamos a la velocidad de la reacción:

$$r_A = r_B, \alpha [A] [B]$$

entonces la velocidad de aparición (o desaparición de **A** o **B**) de las nuevas moléculas es función del número de choques entre **A** y **B**, los cuales a su vez dependen de la concentración de **A** y **B**.

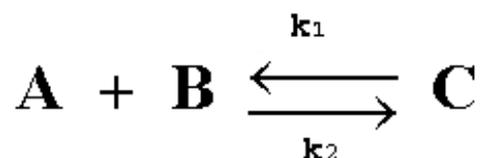
La estequiometría de reacción es el mecanismo de reacción, la secuencia de pasos que determina la reacción.

Si consideramos por simplicidad una reacción catalítica heterogénea, el número de colisiones (**Z**) en cuestión será el número de colisiones en la unidad de tiempo entre el reactivo y el sitio catalítico o especie catalítica. El número de estas colisiones será mucho menor, aproximadamente 10^{12} veces, que el número de colisiones entre moléculas de reactivo. Este último tiene gran importancia para la reacción no catalizada pero es irrelevante para la transformación catalítica. Así pues, para que la reacción catalítica compita efectivamente con la reacción no catalizada, su término preexponencial deberá ser 10^{12} veces más grande, lo cual se compensa con una disminución en la energía de activación de al menos **65 KJ/mol**. Esta diferencia de **65 KJ/mol** en la energía de activación sólo permite igualar las velocidades de la reacción no catalizada; sin embargo, las diferencias típicas observadas exceden los **100 KJ/mol** lo que permite imaginar que el aumento de velocidad es realmente sustancial.

Las principales características que distinguen a un catalizador son:

a) Un catalizador no puede actuar en reacciones termodinámicamente imposibles ($\Delta G^{\circ} > 0$). Esto literalmente significa que un catalizador no hace milagros. De la misma forma que la termodinámica establece que no puede existir la máquina de movimiento perpetuo, también delimita el campo de acción de los catalizadores.

b) Para una reacción en equilibrio,

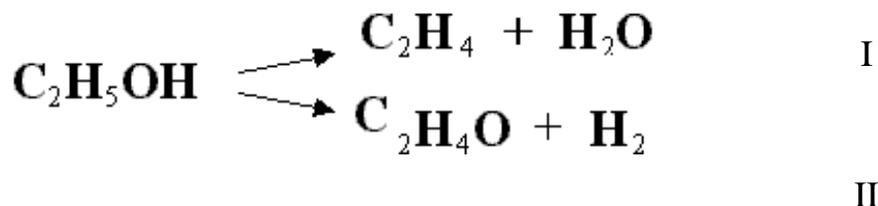


el catalizador no modifica el valor de la constante de equilibrio $K_e = \frac{k_1}{k_2}$. Como consecuencia de lo anterior, un

aumento de la velocidad en una dirección es acompañado por un aumento similar en la constante de velocidad de la reacción inversa (k_2). En un sentido práctico esto quiere decir que un catalizador de una reacción lo es igualmente para la reacción inversa.

Esta condición se aplica igualmente al mecanismo catalítico bajo el principio de microrreversibilidad que dice que la reacción debe seguir los mismos pasos en un sentido o en el otro.

c) El catalizador puede tener uno o dos efectos sobre un sistema, un efecto acelerador o un efecto orientador. En el segundo caso, la función catalítica se observa en la variación de los valores de selectividad de un proceso cuando varias direcciones son termodinámicamente posibles. Así por ejemplo, el alcohol etílico puede descomponerse según las reacciones siguientes



La utilización de óxido de zinc como catalizador conduce casi exclusivamente a la reacción **I**. Si se emplea cobre como catalizador, la reacción **II** se produce en mayor extensión.

¡El hecho de que el catalizador abra una nueva ruta de reacción también se puede traducir en que la reacción llegue a otro lugar diferente del que deseábamos!

En general esto se corrige estudiando muchos catalizadores de los cuales escogemos el que mejor nos rinde el producto deseado.

d) El catalizador tiene una vida limitada, sin embargo, en lapsos cortos, se puede decir que permanece inalterado; esta característica es de suma importancia para estudios cinéticos.

El número de moléculas que transforma un catalizador por cada sitio catalítico (número de rotación) generalmente es muy elevado (10^{-2} a 10^6 moléculas por sitio y por segundo), lo cual hace que al cabo de algunas horas el sitio catalítico haya sido usado miles de veces. En algunos procesos industriales la vida útil del catalizador puede ser de varios años para transformar una molécula de reactivo. Algunas veces esas moléculas que reaccionaron no salen de la superficie, cubriéndola y provocando una disminución del número de sitios activos.

Existen algunas sustancias que tienden a "frenar" las reacciones a través de un efecto llamado "inhibición", sin embargo, estas especies cinéticamente activas no son especies catalíticas, no se trata de un fenómeno catalítico en sí, ya que no se ponen en juego el mismo tipo de factores energéticos. Esto significa que no existe una catálisis negativa.

Un ejemplo experimental sencillo de la acción de un catalizador en fase homogénea gaseosa es el de la descomposición del éter etílico (comúnmente éter).

La reacción sin catalizador a **700°K** da lugar a los siguientes productos:



éter etílico- metano etileno- monóxido de carbono

de carbono

se midió para esta reacción una energía de activación (barrera de energía para pasar de reactivos a productos) de 51.8 kcal/mol.

Posteriormente bajo las mismas condiciones se introdujo yodo como catalizador, observándose que la desaparición del éter etílico fue 10 000 veces más rápida, generando productos diferentes a los obtenidos en la reacción sin catalizador. La reacción con el catalizador fue:



Etano

con una energía de activación de 34.0 kcal/mol de manera que la presencia de yodo cambió la velocidad y la selectividad (orientación) de la reacción. El aumento en la velocidad debe relacionarse con la disminución en la barrera de energía que separa los reactivos de los productos y que bajó a 34 kcal/mol en presencia del Catalizador: como las dos reacciones se efectuaron en condiciones similares se pueden relacionar sus velocidades a partir de las ecuaciones de Arrhenius:

$$\text{aumento de velocidad} = \frac{\text{velocidad con catalizador}}{\text{velocidad sin catalizador}}$$

$$\frac{k_0' e^{-\frac{34000}{RT}}}{k_0 e^{-\frac{51800}{RT}}} = \frac{k_0 e^{-\frac{17800}{RT}}}{k_0}$$

1

de donde se observa que el aumento en velocidad depende de k_0 y k_0' y es exponencialmente proporcional a la diferencia en energías de activación. Si se asume que k_0 y k_0' son iguales, entonces el aumento que debería observarse es de **345 000** veces. Este no es el caso, ya que sólo se observó un aumento de **10 000 veces**, por lo tanto hay un factor **34.5** menor que debe ser atribuido a la diferencia en las constantes k y k_0' . De acuerdo a la teoría cinética de los gases esas constantes dependen del número de choques entre las moléculas de reactivo en el momento de la reacción; en el caso de la reacción sin catalizar es el número de choques entre moléculas de éter etílico, y en el caso de la reacción catalizada es el número de choques de las moléculas de éter etílico con el iodo.

Como la concentración de catalizador es muy baja (aproximadamente **1%**) el número de choques es menor para la reacción catalizada, y por eso es que se presenta el factor **34.5** favorable a la reacción sin catalizador:

$$k_0 = 34.5 k_0'$$

Sin embargo esta disminución en el número de choques efectivos se ve ampliamente compensada por el abatimiento en la energía de activación que al encontrarse en el término exponencial conduce a un aumento de **345 000** veces en la velocidad. Así el aumento neto observado por la presencia del catalizador es de **10 000 veces**.

En la práctica este aumento de velocidad en presencia del catalizador es aprovechado para obtener la misma velocidad, o ligeramente superior, pero a temperaturas mucho más bajas que las utilizadas en el caso de la reacción sin catalizador.

Adicionalmente, lo que resulta en ocasiones mucho más valioso, es que por acción del catalizador se obtienen productos que no pueden obtenerse de otra forma.

Clasificación: De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones es posible separar el fenómeno catalítico en tres dominios independientes.

a) Catálisis homogénea: Donde todas las especies cinéticamente activas, comprendido el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. Se considera también en esta rama el caso en que uno de los reactivos es un gas y que los otros, con el catalizador, pertenecen a una misma fase líquida. Debido a la solubilidad del gas la transformación se produce en todo el líquido y no en la interfase gas-líquido. La naturaleza de los productos tampoco influye. En este tipo de catálisis las velocidades son generalmente elevadas, los venenos inofensivos y la posibilidad de estudio de mecanismos de reacción más fácil para poder aislar las especies intermedias.

b) Catálisis heterogénea: El catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta muy a menudo sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron.

Como la reacción química se pasa en dos dimensiones, al menos uno de los reactivos debe ser adsorbido químicamente. La catálisis heterogénea está limitada al estudio de reacciones provocadas en las moléculas por el campo de fuerza del sólido y se limita a algunos angstroms. Debe hacerse notar que la mayor parte de catalizadores sólidos son metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos silicatos, fosfatos) con alta energía reticular.

c) *Catálisis enzimática*: Que recibe su nombre del catalizador, que es una mezcla o molécula orgánica que generalmente contiene una proteína que forma un coloide liofílico. Dada la naturaleza particular del catalizador, la catálisis enzimática no pertenece clara y definitivamente al dominio de la catálisis homogénea. Está caracterizada por selectividades muy elevadas y bajas temperaturas.

Se puede afirmar con base, que sin la catálisis enzimática no sería posible la vida. Es suficiente decir que el proceso base de la actividad vital, la asimilación del CO_2 por la clorofila de las plantas es un proceso fotoquímico y catalítico. La transformación por las células, de albúminas, grasas carbohidratos así como la síntesis de otras moléculas son catalíticas. La formación de las cadenas de RNA, que es la base del código genético depende de la presencia de ciertas enzimas.

La actividad catalítica de las enzimas es muchísimo mayor que los catalizadores inorgánicos:

1 mol de alcohol hidrogenasa transforma por segundo 720 moles de alcohol en ácido acético a 25°C mientras que a 200°C los catalizadores industriales (Pt, platino) transforman 0.1 - 1 mol de alcohol por mol de catalizador.

A 0°C la catalasa descompone **200 000** moles de H_2O_2 por mol de enzima y por segundo en tanto que el inorgánico más activo (Pt, platino) descompone a 20°C , **10-80** moles de H_2O_2 por mol de catalizador por segundo.



III. CATÁLISIS HOMOGÉNEA

EN EL sentido más amplio del término, la catálisis homogénea tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, sea líquida o gaseosa. En la catálisis homogénea se tiene un acceso más fácil al mecanismo de reacción y por consecuencia se puede dominar mejor el proceso catalítico correspondiente. Otra ventaja no menos despreciable de este tipo de catálisis es la ausencia de efectos de envenenamiento tan frecuentes en el caso de la catálisis heterogénea, y que obliga a tratamientos costosos de eliminación de impurezas. Finalmente, el último impulso que han dado los complejos organometálicos a la catálisis homogénea ha sido decisivo en su aplicación industrial a gran escala.

Tanto en el estudio como en la aplicación de una catálisis homogénea en solución no se debe perder de vista que la velocidad no depende directamente de sus concentraciones sino de sus actividades, ya que la presencia de especies ajenas al acto catalítico puede influenciarlas. Así por ejemplo se observa a menudo que al cambiar el solvente la velocidad de reacción se ve afectada esto se explica muy a menudo por un efecto de solvatación o interacciones electroestáticas.

La catálisis homogénea por complejos mononucleares de metales de transición ha tenido un impulso industrial importante en los últimos 20 años debido a que al emplear estos procesos es posible obtener altos rendimientos, así como productos de alta pureza. Algunos de los procesos más importantes en su aplicación industrial que utilizan complejos organometálicos son:

- 1) Proceso oxo o reppe de carbonilación de olefinas: ácido acético.
- 2) Polimerización de olefinas: polietileno
- 3) Adición de olefinas: polibutadieno
- 4) Oxidación de olefinas: óxido de propileno
- 5) Oxidación de alcanos y arenos: ácido tereftálico, adípico
- 6) Polimerización-condensación: fibra de poliéster.

Estas reacciones catalíticas presentan la particularidad de proceder a bajas temperaturas con selectividades elevadas, esto se logra mediante la selección adecuada del metal de transición, de los ligandos, del disolvente y de las condiciones de reacción. Esto es reflejo nuevamente del conocimiento mecanístico que caracteriza a la catálisis homogénea y que permite optimizar el proceso conociendo los ciclos catalíticos completos.

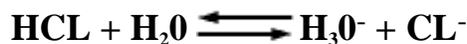
Uno de los inconvenientes de la catálisis homogénea es la dificultad de separar el catalizador del medio reaccionante, lo que presenta un mayor costo que el de los procesos heterogéneos convencionales.

Con base en esta inconveniencia se han intentado diseñar "catalizadores homogéneos soportados", en los cuales se desea inmovilizar el complejo metálico activo sobre un soporte como sílice, alúmina o carbón. Sin embargo en muchos casos esto no es posible, ya que la entidad catalítica activa no es el complejo inicialmente introducido a la reacción, sino una especie derivada de él. La catálisis homogénea en solución (fase líquida) ha sido objeto de numerosos estudios y dentro de ella la catálisis ácido-base tiene un lugar muy importante.

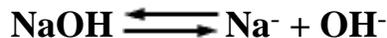
La catálisis ácido-base fue de los primeros fenómenos catalíticos observados por investigadores como Ostwald, Arrhenius, Brønsted, Euler, etc. La constatación de que la presencia de un ácido aceleraba u orientaba ciertas reacciones químicas fue el inicio para una serie de investigaciones realizadas a fines del siglo pasado e inicios de éste, que se tradujeron en una serie de numerosas aplicaciones industriales como la esterificación, la saponificación, la hidrólisis, la halogenación, la condensación, etc.

En la catálisis ácido-base se agrupan todas las observaciones relacionadas con la presencia en el medio acuoso de algunas especies como protones (H^+), oxhidrilos (OH^-), moléculas de ácido, etcétera.

Cuando se disuelve un ácido como el clorhídrico (que es la base del muriático) en agua, se produce una disociación como la siguiente:



en la cual la molécula de agua atrapa el átomo de hidrógeno del ácido (al cual llamamos protón por haber perdido un electrón a favor del cloro) produciéndose iones. Una situación equivalente se produce cuando ponemos en solución una base como hidróxido de sodio (sosa):



produciéndose iones sodio y oxhidrilos.

Cuando los ácidos o las bases se disocian completamente se les llama *fuertes*; al contrario, cuando sólo se disocian poco se les llama *débiles*. En este último caso el número de moléculas de ácido o base es mayor al número de especies disociadas.

Algunos ácidos fuertes son el **HCl** o ácido clorhídrico, el **H₂SO₄** o ácido sulfúrico, el **HF** o ácido fluorhídrico etc. Como bases fuertes tenemos la sosa o hidróxido de sodio (**NaOH**), la potasa o hidróxido de potasio (**KOH**) y la solución de amoníaco o hidróxido de amonio (**NH₄OH**). Recordemos que una medida de la acidez o la basicidad se puede dar en función del pH (potencia de hidrógeno). Valores de pH elevados (10 a 14) son para bases fuertes, el valor de 7 corresponde a la neutralidad (agua destilada y deionizada), y valores bajos (1 a 4) son para los ácidos fuertes.

En una reacción en solución algunas de estas especies pueden estar presentes y jugar un papel como catalizadores, dependiendo del tipo de reacción. Cuando alguna reacción es catalizada por el ion (**H⁺** o **H₃O⁺**) se le llama una catálisis ácida, por el contrario cuando el ion (**OH⁻**) es el catalizador se le llama catálisis básica. Para poner en evidencia esta dependencia es suficiente llevar a cabo experimentos en los cuales se trabaje con cantidades crecientes de ácido o de base, y la reacción debe seguir un aumento de velocidad lineal con la concentración de ácido o de base. En términos cinéticos esto se escribe:

$$\text{velocidad observada} = k_0 + k[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+], \text{ para el ácido,}$$

$$\text{y velocidad observada} = k'_0 + k[\text{OH}^-] [\text{OH}^-], \text{ para la base}$$

En estas dos ecuaciones k_0 representa la velocidad de la reacción en ausencia de especies catalíticas.

Cuando la ley de velocidad de una reacción catalizada en solución acuosa depende únicamente de las concentraciones de iones hidronio y oxhidrilo representados por **[H₃O⁺]** y **[OH⁻]** respectivamente, se dice que las reacciones son ejemplos de *catálisis específica*.

En la actualidad, sin embargo, ha sido reconocido a la luz de las teorías modernas sobre electrolitos que las moléculas no disociadas contribuyen también al efecto catalítico. Tales reacciones se rigen por la teoría de la *catálisis ácido-base general*. De la misma forma en que se escribieron las ecuaciones de velocidad para el **H⁺** o el **OH⁻** se pueden escribir ecuaciones para la molécula de ácido (**AH**) y la de base (**BOH**):

$$\text{'velocidad observada} = k_0 + K_{\text{AH}} [\text{AH}] \text{ para el ácido, y}$$

$$\text{'velocidad observada} = k'_0 + K_{\text{BOH}} [\text{BOH}] \text{ para la base.}$$

Si tenemos una reacción en la cual no sabemos cual es la especie catalítica, podemos llevar a cabo experiencias para determinar la contribución de cada especie en solución, esto corresponde en la práctica a cambiar el pH de la reacción.

Se puede proponer que tenemos una ecuación general de velocidad que agrupa a todas las especies:

$$\text{velocidad} = k_0 + k_{H_3O^+} [H_3O^+] + k_{OH^-} [OH^-] + k_{AH} [AH] + k_{BOH} [BOH]$$

y de la cual iremos evaluando los términos separadamente.

El valor de k_0 se determina frecuentemente por la habilidad que el solvente (agua) tiene para catalizar la reacción. Para evaluar las constantes de velocidad de la ecuación II, se hacen experimentos en condiciones tales que algunos de los términos de la ecuación II sean despreciables. De esta manera variaciones sistemáticas de $[HA]$, $[A^-]$, $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, etc., conducen a la evaluación de cada constante de velocidad.

Por ejemplo, si trabajamos en condiciones ácidas ($pH < 7$) utilizando un ácido fuerte (totalmente disociado) y cuyo anión no interfiera apreciablemente, la ecuación II toma la forma:

$$k_{obs} = k_0 + k_{H_3O^+} [H_3O^+] \quad \text{III}$$

Cuando la reacción es catalizada únicamente por una base ($pH > 7$), la ecuación II se transforma en

$$k_{obs} = k_0 + k_{OH^-} [OH^-] \quad \text{IV}$$

El comportamiento de estos experimentos puede ser representado en forma gráfica en un diagrama de pH contra log de la velocidad, como se muestra en la figura 3:

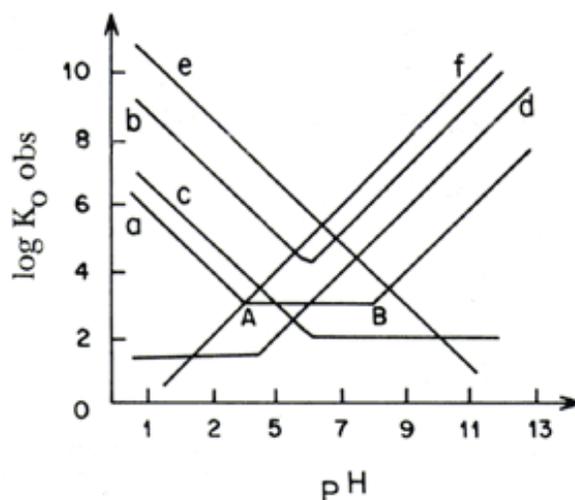


Figura 3. Dependencias típicas de constantes de velocidad de reacciones catalizadas por ácidos o bases, en función de la concentración de protones.

a) Caso general, donde la reacción es catalizada tanto por ácidos como por bases. La horizontal AB corresponde a la reacción no catalizada o bien catalizada por el solvente. Ejemplo de este caso son la mutorrotación de la glucosa y la hidrólisis de los ésteres.

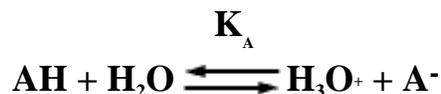
b) En este caso el segmento AB no existe, lo que implica que la reacción no catalítica (k_0) no existe, es decir, no hay efecto del solvente. Como ejemplos podemos citar la hidrólisis de amidas, y la halogenación de cetonas.

c y d) Reacciones catalizadas únicamente por ácidos (**c**) o bases (**d**). Ejemplos para (**c**): la hidrólisis de orto-sales y (**d**) hidrólisis de B-lactonas.

e y f) El mismo caso de (**c**) y (**d**) sólo que en ausencia de la influencia del solvente, ejemplos: la hidrólisis del éster diazoacético y la polimerización de nitrosoacetona.

En los casos en que existe catálisis específica por el protón o el oxhidrilo, se ha propuesto que el mecanismo catalítico comprende la transferencia de esos iones a las moléculas de reactivo, de forma similar a como se transfieren en presencia de agua.

Por ejemplo, para un ácido su ecuación de disociación sería:



En esta ecuación la constante de equilibrio K_A , también llamada de disociación, es una medida de la facilidad de ceder el protón; esta constante está definida por la ley de acción de masas o de equilibrio dinámico como:

$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A H}]}$$

de manera que mientras más se disocia el ácido **AH**, mayor es la constante, y mayor la fuerza ácida.

De forma similar para el caso de una base tendremos una constante de equilibrio K_B que nos representará la fuerza básica.

La confirmación del mecanismo catalítico como una transferencia iónica de especies H^+ o OH^- del catalizador a los reactivos fue dada por los experimentos de Brønsted que demostraron para diferentes reacciones una sola ecuación que relaciona la velocidad con la fuerza ácida o básica.

La ecuación de Brønsted tiene la forma

$$K_{\text{HA}} = G_A k_A^{\alpha_A}$$

donde G_A y α_A son constantes, α_A pudiendo tomar valores de 0 a 1. De manera similar para una reacción catalizada por una base tenemos,

$$k_B = G_B k_B^{\beta} = G_B \left(\frac{1}{k_A} \right)^{\beta}$$

donde k_B , G_B y β son constantes que dependen del sustrato, es decir, del reactivo y del solvente. Muchos experimentos han mostrado que las relaciones de Brønsted, sin ser completamente generales, dan cuenta de gran número de hechos experimentales que abarcan un gran intervalo de valores constantes de disociación en diferentes solventes.

En años más recientes el término catálisis homogénea se ha aplicado más específicamente al uso en solución de ciertos compuestos organometálicos en los cuales un átomo central está rodeado por átomos o moléculas dispuestas en un patrón regular.

Estos átomos o moléculas se denominan Ligandos, y en función de su naturaleza química, el átomo central al que rodean puede estar en un estado de valencia positivo, negativo o cero. En solución, estos compuestos pueden

presentar diferentes estructuras en equilibrio, las cuales pueden tener reactividades diferentes, pero dado que todas las especies se encuentran disueltas en el medio de reacción, es difícil poder establecer por separado su influencia catalítica.

Las reacciones que tienen interés industrial son principalmente la hidroformilación, la carbonilación y la polimerización. Los catalizadores homogéneos son también efectivos para hidrogenaciones e isomerizaciones. Un proceso desarrollado recientemente sintetiza ácido acético (CH_3COOH) a partir del metanol (CH_3OH) y CO utilizando un complejo de rodio activado por HI , que cataliza la reacción llamada de inserción



Al utilizar este complejo de rodio las condiciones de reacción son más suaves, **150 a 200°C** de temperatura y presiones de **1 a 4 MPa**. Anteriormente se usaba un catalizador de cobalto que operaba a presiones más elevadas de **20 a 30 MPa** y temperaturas de **230°C**.

Otro ejemplo de reacciones catalizadas en fase homogénea involucra sistemas Redox (reducción-oxidación). El proceso llamado Wacker para oxidar etileno a acetaldehído es un buen ejemplo. La reacción se lleva a cabo en una solución acuosa que contiene cloruro de paladio y cloruro cúprico. La especie catalítica es el ión Pd^{2+} : Las reacciones que llevan a cabo son las siguientes:



Esta reacción es el paso catalítico de oxidación en el cual el cloruro de paladio oxida al etileno, pero se reduce el mismo a paladio cero. Por lo tanto se requiere regenerar el Pd^{2+} por lo cual se introduce la siguiente etapa:



cloruro cúprico cloruro cuproso

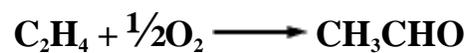
En esta reacción el mayor potencial de oxidación del paladio (Pd^0) hace que tome cloro del cloruro cúprico, generando cloruro cuproso. Sin embargo, la presencia de cloruro cúprico también tiene un efecto catalítico sobre el etileno dando lugar a la etapa:



Finalmente se debe regenerar el cloruro cúprico en presencia del HCl :

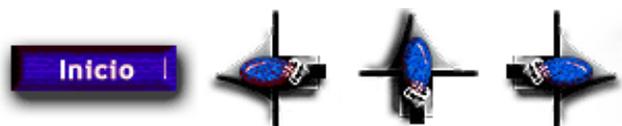


La reacción global se representa



La reacción **I** involucra la formación de un complejo de paladio intermediario con el etileno.

A priori no existen lineamientos para indicar cuando un proceso catalítico homogéneo en fase líquida será más económico que un proceso catalítico heterogéneo en fase gas para un mismo producto de reacción. Algunos factores como la selectividad, el control mismo de la reacción y la separación de productos y catalizador son tomados en cuenta para decidirse por uno u otro proceso.



IV. CATÁLISIS ENZIMÁTICA

LAS reacciones químicas que ocurren en los *sistemas vivientes* son tan variadas como complejas. Sin embargo, la naturaleza provee velocidades de reacción en condiciones por demás suaves, que harían avergonzar al mejor químico. La mayoría de las reacciones que ocurren en los sistemas vivos son catalizadas por proteínas conocidas con el nombre de *enzimas*. Cientos de enzimas han sido aisladas y probablemente existen cientos de miles en la naturaleza. Su estructura es muy compleja, y puede ser representada como se muestra en la figura 4.

Las enzimas reciben su nombre en función de su actividad específica, así, por ejemplo, la enzima "ureasa" cataliza con eficiencia la hidrólisis de la urea, las proteasas actúan sobre las proteínas, las amidasas sobre las amidas, etc. Todas las enzimas desde el punto de vista químico son proteínas, pero pueden asociarse con sustancias no proteínicas, llamadas coenzimas o grupos prostéticos, que son esenciales para la acción de la enzima. A veces las enzimas son inactivas catalíticamente, si no se encuentran en presencia de ciertos iones metálicos. A la luz de muchos estudios se ha logrado establecer que no toda la molécula de proteína presenta actividad catalítica, sino únicamente una región relativamente pequeña, la cual se denomina *centro activo*. Los mecanismos de reacción de las enzimas son muy complejos, implicando un número de etapas elementales cada una de las cuales puede incluir interacciones complejas entre varios grupos de las moléculas de la enzima y el sustrato. En las reacciones catalizadas por enzimas las velocidades de reacción, así como los mecanismos se ven afectados por cambios en la concentración, el pH y la temperatura.

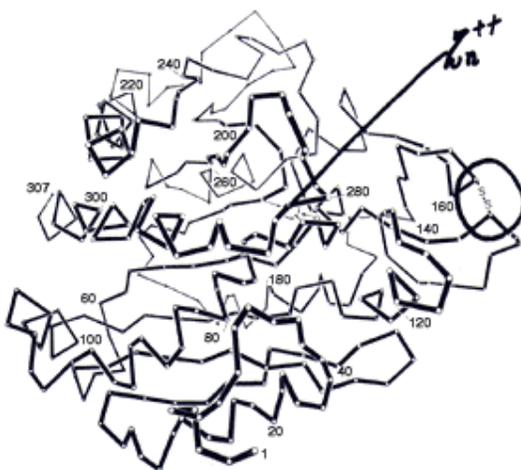


Figura 4. Estructura cristalina de la carboxipeptidasa A.

En la elucidación de los mecanismos de reacción de las enzimas, y principalmente aquellas que involucran un ion-metálico o metaloenzimas, se requiere conocer: 1) La afinidad de los reactantes, las coenzimas y los cofactores; 2) Las constantes de velocidad para cada paso; 3) Las relaciones geométricas tridimensionales entre los reactantes, las coenzimas en relación a los sitios catalíticamente importantes de la enzima; y 4) el mecanismo de cada paso, es decir los arreglos atómicos y electrónicos. El mecanismo químico está determinado por el tipo de rompimiento y formación de enlaces que lleva a cabo la enzima.

Se ha propuesto que las enzimas contienen en sus "centros activos" ácidos (**AH**) o bases (**B**) de manera que se puede calcular su fuerza ácida o básica. Así la pepsina, enzima que cataliza la hidrólisis de ciertos enlaces pépticos en el estómago, tiene un valor de fuerza ácida (**pK**) de **2.2**. El único grupo orgánico que puede dar este valor es el **COOH**. También hay enzimas con carácter básico como la quimotripsina y la colinesterasa con un **pK=7.2**.

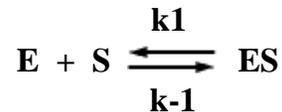
El hecho de que puedan existir esos dos tipos de grupos ácidos y básicos al mismo tiempo es posiblemente la explicación química del efecto tan selectivo observado en la catálisis por enzimas, ya que el ataque simultáneo por las dos especies ácida y básica debe traducirse en una mejoría muy notable de la velocidad y la selectividad, con un mecanismo que podría llamarse de "estira y afloja". El equivalente en catálisis heterogénea podría ser un mecanismo bifuncional (que comprende dos funciones con dos tipos de sitios diferentes), con la salvedad de que en la enzima los dos activos pueden actuar sobre la misma molécula al mismo tiempo y en la heterogénea esto no es posible.

La complejidad de la estructura de las enzimas se puede comprender al observar la estructura básica de la carboxipeptidasa A, que es una molécula relativamente simple con un peso molecular de 36 400 (existen enzimas de peso molecular de 600 000), su estructura obtenida por microscopía electrónica se muestra en la figura 4.

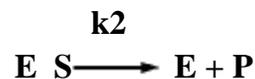
La enzima es ligeramente elipsoidal de dimensiones **50 X 42 X 38** Angstroms. En esta estructura se pueden ver un enlace azufre-azufre en el extremo derecho, y un átomo de zinc (**Zn²⁺**) en el centro, alrededor del cual se sitúa el "sitio activo". El ion **Zn²⁺** es absolutamente esencial para la actividad enzimática de la carboxipeptidasa A. Sin embargo se puede cambiar ese ion por otros iones metálicos como **Mn²⁺**, **Fe²⁺**, **Co²⁺**, **Ni²⁺**, etc., cambiándose tanto la actividad como la selectividad de la enzima.

Las velocidades de las reacciones catalizadas por enzimas son en general proporcionales a la primera potencia de la concentración de la enzima (son de primer orden respecto a la enzima). Sin embargo, es frecuente encontrar una dependencia de la concentración del sustrato (sobre el que actúa la enzima), como se muestra en la figura 5. La velocidad varía linealmente con la concentración de sustrato a concentraciones bajas (primer orden respecto al sustrato) y se hace independiente de la concentración de éste (orden cero) a concentraciones elevadas. Este tipo de comportamiento fue explicado por Michaelis y Menten en función del mecanismo siguiente:

1. Interacción de la enzima con el sustrato (reactivo), para formar un complejo intermediario



2. Descomposición del complejo intermediario para dar los productos y regenerar la enzima



E es la enzima, S el sustrato, ES un complejo y P es el producto. Aplicando el tratamiento cinético denominado del estado estacionario, en el que se asume que la concentración del complejo intermediario es constante obtenemos

$$k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0 \quad \text{I}$$

Si la concentración total de la enzima $[E]_0$ es igual a la suma de la concentración en enzima libre $[E]$, más la concentración de enzima que forma el complejo $[ES]$:

$$[E]_0 = [E] + [ES] \quad \text{II}$$

Introduciendo $[E]$ de la ecuación **II** en la ecuación **I**, tenemos:

$$k_1([E]_0 - [ES])[S] - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0$$

de donde podemos obtener la concentración de enzima que está formando el complejo

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]}$$

Se asume que la etapa determinante de la reacción es la descomposición del complejo, entonces la velocidad de la reacción es $v = k_2[ES]$ en donde se substituye $[ES]$

$$v = \frac{k_2 k_1 [E_0] [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]}$$

que reorganizando nos da:

$$v = \frac{k_2 [E_0] [S]}{K_m + [S]} \quad \text{III}$$

donde $k_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ se denomina constante de Michaelis.

De la ecuación III se deduce que cuando [S] es suficientemente pequeña,

$$v = \frac{k_2 [E_0] [S]}{K_m + [S]}$$

lo que indica primer orden respecto a la concentración de sustrato. Por el contrario, cuando [S] es mucho mayor que K_m ,

$$v = k_2 [E_0]$$

y la cinética es orden cero respecto al sustrato. En ambos casos el orden es 1 para la concentración de enzima. La ecuación III da cuenta entonces del comportamiento observado en la figura 5.

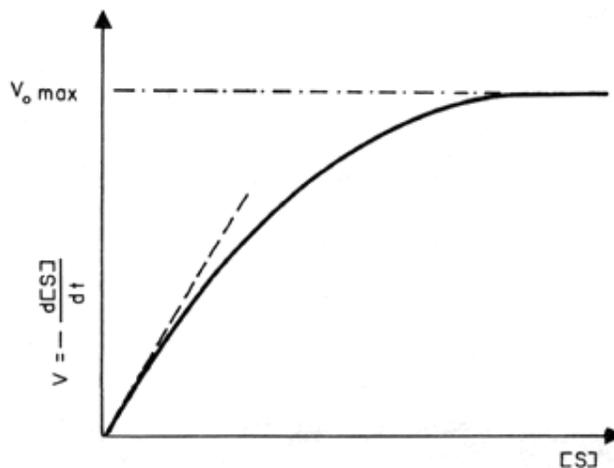
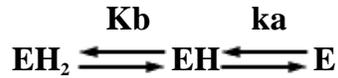


Figura 5. Dependencia típica de la velocidad de una reacción enzimática como función del sustrato S.

Muchas reacciones obedecen la ley de Michaelis (ecuación III), sin embargo, el mecanismo queda aún en la duda ya que a través de otro mecanismo complejo es posible llegar a la misma ecuación cinética.

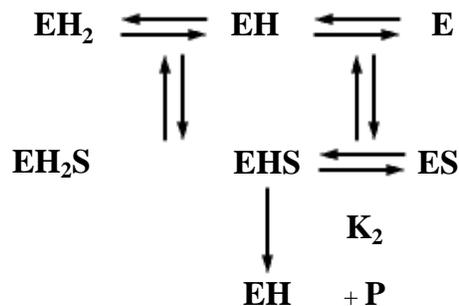
El efecto del cambio de **pH** en las velocidades de las reacciones catalizadas por enzimas se puede observar en la figura 6. Se tiene un máximo y la primera explicación de este hecho fue dada por Michaelis. La idea básica es que el centro activo de la enzima puede existir en tres estados de ionización dependiendo de la fuerza ácida,



Las constantes de disociación se representan por k_b y k_a . Cada una de las tres formas de la enzima puede interaccionar con el sustrato,



Si se postula que sólo **EHS** puede dar productos, el esquema de reacción queda entonces



Así, en solución ácida, la enzima estará en la forma **EH₂** y formará con el reactivo el complejo **EH₂S**; este complejo se descompone para dar otro complejo **EHS**, el cual a su vez se descompone para dar los productos y luego entonces la velocidad será pequeña (lado izquierdo de la figura 6). Si la solución es básica predominan las formas **E** y **ES** y la velocidad será también pequeña. A cierto pH intermedio, llamado **pH** óptimo, se observará la concentración máxima de **EHS** y será por lo tanto el máximo de la velocidad.

Los estudios sobre velocidades de reacciones catalizadas por enzimas a diversos valores de concentraciones y pH han permitido obtener los valores de las constantes de disociación **ka**, **kb**, **k'a** y **k'b**. Las dos primeras corresponden a información sobre la naturaleza del centro activo. Por ejemplo, la pepsina, enzima que cataliza la hidrólisis de ciertos enlaces peptídicos en el estómago tiene un **pK = 2.2**, siendo el único grupo orgánico conocido que puede dar este valor el grupo carboxilo (**-COOH**), concluyéndose que esta enzima trabaja en condiciones muy ácidas equivalentes a las de un ácido acético (principal constituyente del vinagre).

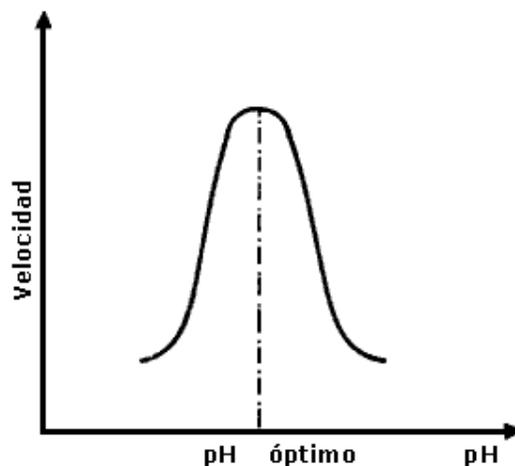


Figura 6. Variación de la velocidad en función del pH, para una reacción enzimática.

Los valores de $k'a$ y $k'b$ proporcionan información respecto de la forma en que los grupos ionizantes del centro activo tienen interacción con el sustrato.

La influencia de la temperatura en la velocidad ha suministrado información valiosa acerca de los mecanismos enzimáticos. Sin embargo, una complicación surge del hecho de que las enzimas por sí mismas experimentan un proceso de desactivación que tiene una energía de desactivación muy alta, por lo que a 35°C o más (dependiendo de la enzima) se puede observar una desactivación muy rápida. Por ello es frecuente encontrar que las velocidades catalizadas por enzimas pasan por un máximo al ir subiendo la temperatura. A 60°C por ejemplo, muchas propiedades de la enzima se alteran, algunas de ellas irreversiblemente. Estos cambios se conocen con el nombre de *desnaturalización* y son los responsables del decrecimiento de la actividad de la enzima.

TABLA 1. Efecto catalítico de algunas enzimas para diferentes reacciones.

| <i>Reacción</i> | <i>Catalizador</i> | <i>T° C</i> | <i>k</i> | <i>k₀</i> | <i>E</i> <i>Kcal/mol</i> |
|--|-------------------------------|-------------|----------------------|----------------------|-----------------------------|
| Hidrólisis de la urea | H ₃ O ⁺ | 62.0 | 7.4X10 ⁻⁷ | 1.8X10 ¹⁰ | 24.6 |
| " | ureasa | 20.8 | 5.0x10 ⁶ | 1.7x10 ¹³ | 06.8 |
| Hidrólisis de trifosfato de adenosina | H ₃ O ⁺ | 40.0 | 4.7x10 ⁻⁶ | 2.4x10 ⁹ | 21.2 |
| " | miosina | 25.0 | 8.2x10 ⁶ | 1.6x10 ²² | 21.1 |
| Descomposición del H ₂ O ₂ | Fe ⁺⁺ | 22.0 | 56 | 1.8x10 ⁹ | 10.1 |
| " | catalasa | 22.0 | 3.5x10 ⁷ | 6.4x10 ⁸ | 01.7 |

En la tabla 1 se dan los valores de las constantes de velocidad, energías de activación y factores preexponenciales de tres reacciones catalizadas por enzimas y se incluyen a título de comparación los valores de otros catalizadores.





V. CATÁLISIS HETEROGÉNEA

LA CATÁLISIS es esencialmente un fenómeno químico. La habilidad de una substancia para actuar como catalizador en un sistema específico depende de su naturaleza química. En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido.

Una recopilación muy simple de catalizadores sólidos y de las reacciones que éstos llevan a cabo condujo a Roginskii a proponer una relación entre propiedades electrónicas y catalíticas.

TABLA 2.

| <i>Tipos de sólidos</i> | <i>Reacciones</i> | <i>Catalizadores</i> |
|--|---|---|
| (conductores) | Hidrogenación deshidrogenación hidrólisis (oxidación) | [Fe, Ni, Pt, Pd, Ag, Rh, Ru |
| (semiconductores) óxidos y sulfuros | Oxidación Deshidrogenación desulfuración (hidrogenación) | [NiO, ZnO, MnO₂, Cr₂, O₃, Bi₂O₃-MoO₃ WS₂, MoS₂ |
| (aislantes) óxidos | deshidratación | Al₂O₃, SiO₂, MgO |
| ácidos | isomerización polimerización craqueo alquilación | [H₃PO₄, H₂SO₄ SiO₂ - AL₂O₃ zeolitas |

La tabla muestra que los metales de transición **Fe, Ni, Pt, Pd**, etc. son buenos catalizadores en reacciones que incluyen hidrógeno e hidrocarburos (hidrogenación, deshidrogenación, hidrogenólisis). Esto se debe a que esas moléculas interactúan fácilmente con la superficie de esos metales.

Los óxidos (**NiO, ZnO**) son muy buenos catalizadores de oxidación debido a que fácilmente interactúan con el oxígeno y los hidrocarburos en su superficie. Generalmente los óxidos son muy poco utilizados en hidrogenación porque durante la reacción se reducen para dar metal ($\text{ZnO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$). Los sulfuros se caracterizan por catalizar reacciones de moléculas conteniendo azufre; si por ejemplo se usan óxidos para estas reacciones, éstos fácilmente se sulfuran volviéndose inactivos.



Existe una clase especial de óxidos como la alúmina (Al_2O_3), la sílice (SiO_2) y la magnesia (**MgO**), los cuales no interactúan mucho con el oxígeno y son, por lo tanto, malos catalizadores de oxidación. Sin embargo, estos óxidos interactúan fácilmente con el agua y son muy buenos catalizadores de deshidratación.

Observamos entonces que existe cierta compatibilidad entre catalizador, reactivos y productos. Para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie. Esto significa que la interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante se observa en la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido. Este requerimiento nos lleva al concepto de *adsorción*.³

La adsorción de moléculas de una fase fluida (gas o líquido) en la superficie de un sólido está estrechamente ligada a la catálisis heterogénea. Todos los sólidos tienen la propiedad de fijar (adsorber) en su superficie las moléculas, átomos, o iones que se encuentren a su alrededor. Imaginemos una superficie. Una superficie puede formarse por la ruptura de un cristal perteneciente a un sólido covalente, como por ejemplo el diamante o cualquier metal. En el proceso de ruptura del cristal, algunos enlaces covalentes entre átomos se rompen, lo que origina que cada átomo en la superficie posea una o más valencias libres. El número y tipo de estas valencias depende de la estructura del sólido y del ángulo que haya sido utilizado para provocar la fractura. Cualquier átomo que se localice en la superficie creada se encuentra en una posición poco usual, el número de vecinos que poseía antes de la formación de la superficie ha disminuido y experimenta un conjunto de fuerzas no balanceadas (Figura 7). Esta situación conduce al fenómeno de energía libre superficial. Esta energía libre superficial se podría comparar con la tensión superficial de los líquidos, sin embargo tiene mayor fuerza debido a la mayor energía de cohesión de un sólido que de un líquido. Si una molécula con afinidad hacia estas valencias libres se acerca lo suficiente, se producirá un rearrreglo electrónico con el sistema tal como se observa en una reacción química. El resultado es la fijación de la molécula en la superficie a través de una *adsorción química* o quimisorción.

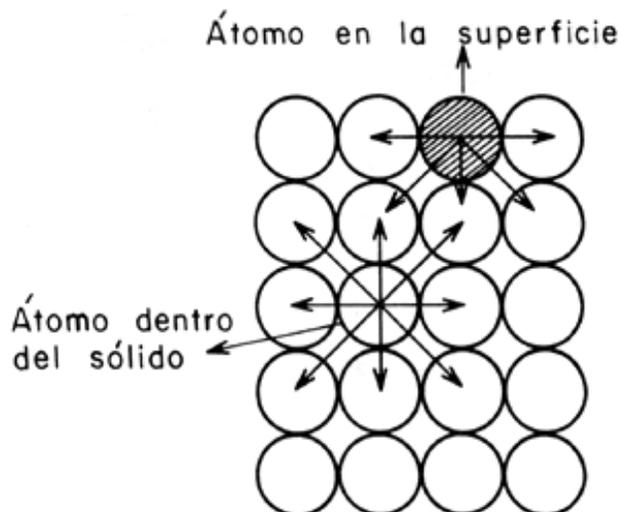


Figura 7. Representación de una superficie y balance de fuerzas en la superficie y el interior del sólido.

Algunas de las características de la quimisorción son:

1. Hay especificidad, sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.
2. Hay una interacción de los estados electrónicos del adsorbato (gas) y del adsorbente (sólido), lo que se traduce en la formación de un verdadero enlace químico.
3. Como consecuencia de la reacción química superficial (rompimiento y formación de enlace) se desprende una cantidad elevada de calor.
4. La quimisorción requiere del suministro de una cierta cantidad de energía para iniciar el proceso (energía de activación). Proceso activado no espontáneo.

La otra forma de adsorción reconocida es la que ocurre por fuerzas del tipo Van der Waals, entre un átomo o una molécula y la superficie. En este caso no existe rearrreglo electrónico en el sistema y sólo las fuerzas de atracción electrostáticas o atracciones dipolares son puestas en juego. A este tipo de interacción que ocurre sin modificación alguna de la molécula se le ha llamado *adsorción física* o menos frecuentemente, fisorción.

Algunos criterios de distinción entre los dos fenómenos son mostrados en la tabla 3.

TABLA 3.

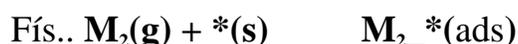
| <i>Criterio de distinción</i> | <i>Quimisorción</i> | <i>Adsorción física</i> |
|---|-------------------------------|----------------------------------|
| Calor de adsorción (-Δ H _{ads}) | 40-800 KJ / mol | 8 - 20 KJ / mol |
| Energía de activación | Sí hay | No hay |
| Temperatura | Dependen de la E _a | Dependen del punto de ebullición |
| Número de capas formadas | Una | Más de una |

En la quimisorción los nuevos enlaces formados en la superficie metálica son siempre en alguna medida polares debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos. Esto produce un cambio en el número de electrones de conducción en el sólido, lo cual puede ser fácilmente puesto en evidencia a través de medidas de conductividad eléctrica. En la fisorción no ocurren tales cambios.

El proceso de adsorción en general es exotérmico. Siendo un proceso espontáneo, ΔG es negativo:

$$(-)\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Sin embargo, ΔS a su vez es negativo a causa de que en la adsorción se produce un sistema más ordenado con pocos grados de libertad. La sola posibilidad para que ΔS sea negativa es de que ΔH sea mucho más negativa que ΔS por lo que la adsorción es siempre exotérmica.



En la quimisorción el calor molar de adsorción es del orden de una reacción química **40-800 kJ/mol**, en la fisorción los calores son del orden del calor de licuefacción del gas.

Para que una reacción catalizada tenga lugar se requiere que la molécula sea primero quimisorbida en la

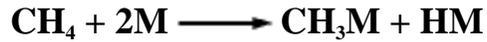
superficie del sólido catalítico. Si dos moléculas van a reaccionar, al menos una de ellas debe estar quimisorbida.

Muchas moléculas se separan en el momento de la quimisorción. Por ejemplo la molécula de hidrógeno se disocia en átomos de hidrógeno.

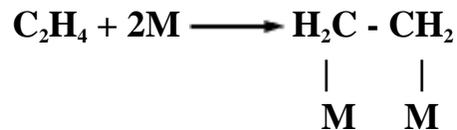


M = átomo metálico superficial.

También la molécula de metano se disocia en la quimisorción:

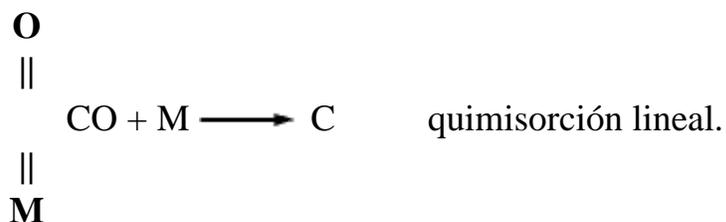
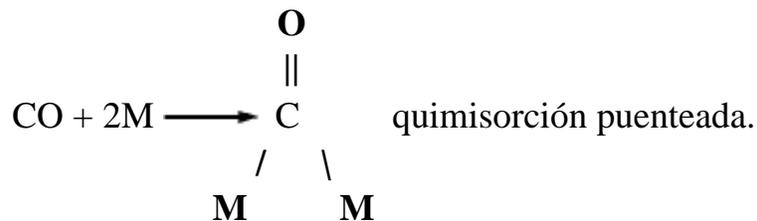


Sin embargo algunas moléculas que tienen electrones *p* o un par de electrones no apareados pueden quimisorberse sin disociarse, por ejemplo el etileno:



donde **M** = átomo en la superficie de un sólido.

Otro ejemplo lo constituye el monóxido de carbono:



En estos casos la molécula es adsorbida en forma asociativa. Una explicación más detallada acerca de la estructura de la molécula quimisorbida requiere una revisión de textos especializados. La adsorción es un

fenómeno que se explica perfectamente utilizando un diagrama de energía potencial contra distancia a la superficie; tal diagrama se denomina de Lennard-Jones.

En la figura 8 se muestra la adsorción de hidrógeno en níquel. La abscisa representa el punto de energía potencial cero. Así por ejemplo a una molécula muy alejada de la superficie se le da una energía potencial de cero. Arriba de esta línea se debe dar energía al sistema, abajo de esta línea el sistema está cediendo energía al medio circundante.

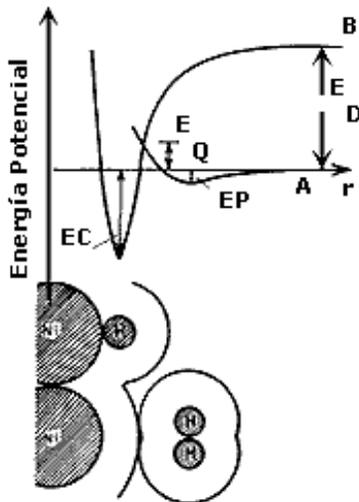


Figura 8. Curva de energía potencial para la adsorción de hidrógeno en níquel.

Examinaremos cómo cambia la energía potencial de la molécula de hidrógeno cuando se aproxima a la superficie del níquel, indicada por el eje de las ordenadas.

Al aproximarse la molécula de hidrógeno a la superficie se sigue el camino A; a una cierta distancia las fuerzas de atracción y repulsión se minimizan y la molécula se estabiliza con cierto potencial. En este momento ocurre la adsorción física, y la cantidad de energía potencial cedida es el calor de adsorción física (E_p). La distancia a la cual la molécula se fija, r_{AF} , es:

$$r_{AF} = r_{Ni} + r_{VDW(Ni)} + r_H + r_{VDW(H)}$$

$$r_{AF} = .125 + 0.08 + 0.35 + 0.08 = 0.32 \text{ nm.}$$

donde r_{VDW} = radio de Van der Waals.

Si se aproxima la molécula de H₂ disociada a la superficie sigue el camino B. Inicialmente hay una alta energía potencial (la energía suministrada para la disociación = 434 kJ/mol). Conforme se acercan los dos átomos a la superficie la energía potencial cae a un mínimo más profundo que el primero produciendo el enlace de quimisorción a una distancia:

$$r_{AQ} = r_{Ni} + r_H = 0.16 \text{ nm}$$

y liberando una energía aproximada de 125 kJ/mol. (E_c).

El punto más importante de este diagrama es que ambos caminos se cruzan a una distancia no muy arriba del cero de energía potencial (E_Q). Así que para pasar una molécula de hidrógeno del estado de adsorción física al de quimisorción sólo se requiere suministrar una energía E_Q que es la energía de activación de la quimisorción

(mucho menor que la energía de disociación). Esta energía depende de la distancia mínima de la superficie, es decir del radio atómico de los átomos de la superficie y del adsorbato (lo que se adsorbe sobre la superficie). El punto de corte representa el estado de transición para la quimisorción.

De este esquema se deduce que la fisisorción es importante porque permite una quimisorción disociativa suministrando una energía menor que la necesaria para disociar la molécula E_D (Figura 8).

Hemos visto que el fenómeno catalítico heterogéneo requiere de la adsorción química en la superficie del catalizador de al menos uno de los reactivos. Dado que la reacción se lleva a cabo en la superficie del catalizador, el conocimiento de la cantidad de moléculas adsorbidas en esta superficie reviste gran importancia. Debemos recordar que el sistema catalítico heterogéneo está constituido por un fluido que es una reserva de moléculas por transformar o ya transformadas y una superficie (catalizador). La concentración de reactivo adsorbido se relaciona por lo tanto con la concentración (presión) del reactivo en la fase gas (fluido). Para encontrar esta relación supongamos un sólido al cual se le suministra una cierta cantidad de gas (por ejemplo hidrógeno). Parte del gas se adsorberá en la superficie del sólido y parte quedará en la fase gas. Cuando la adsorción se ha completado y se alcanza el equilibrio, la relación entre la concentración de gas adsorbido y la presión del gas con la que está en equilibrio a temperatura constante se denomina *isoterma de adsorción*.

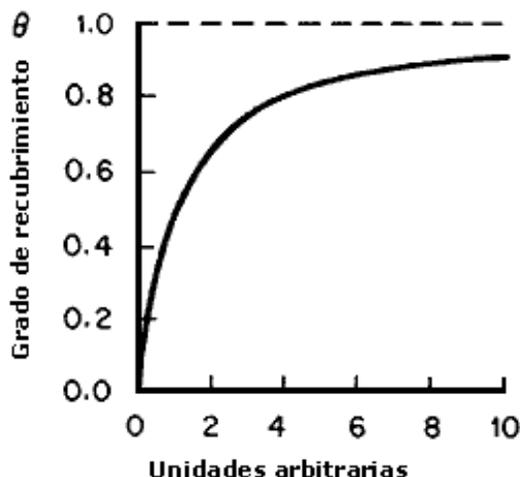
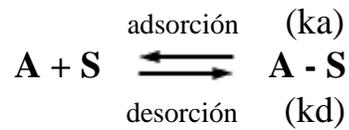


Figura 9. Isoterma de adsorción de Langmuir.

Siempre que el sólido sea *no poroso* y la temperatura se encuentre por arriba del punto de ebullición del gas, la isoterma de adsorción tiene la forma que se muestra en la figura 9. Imaginando el fenómeno, dos magnitudes pueden ser fácilmente reconocidas: x , la cantidad adsorbida a una cierta presión P de la fase fluida, y x_{max} que sería la cantidad máxima que la superficie puede adsorber; definimos entonces la fracción de superficie recubierta como θ :

$$\theta = x/x_{max}$$

Para encontrar la relación matemática entre el grado de recubrimiento θ y la presión de equilibrio del gas imaginemos una superficie que consiste en n "sitios" donde en cada "sitio" *puede adsorberse una y sólo una molécula del gas*. El equilibrio que habíamos considerado anteriormente es de tipo dinámico entre adsorción-desorción. El equilibrio puede representarse como:



donde \mathbf{A} = reactivo
 \mathbf{S} = sitio en la superficie
 $\mathbf{A-S}$ = reactivo adsorbido

La velocidad de adsorción viene dada por la expresión:

$$V_a ds = k_a [A] [S]$$

y la velocidad de desorción por:

$$V_{des} = k_d [A-S]$$

donde $[A]$ es la concentración del reactivo A y que podemos sustituir por la presión P_A al equilibrio, $[S]$ representa la concentración de *sitios vacíos* y que podemos reemplazar por $(1 - \theta)$, A-S es la concentración de sitios ocupados, la cual sustituimos por $n \theta$.

Cuando el equilibrio se alcanza, las velocidades de adsorción y desorción son iguales, por lo que obtenemos:

$$K_a P_A n(1 - \theta) = k_d n \theta$$

que haciendo un poco de rearreglo nos queda:

$$\theta = \frac{k_a P_A}{k_d + k_a P_A} = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A}$$

donde $b = k_a/k_d$ se denomina *coeficiente de adsorción* de A en el sólido utilizado. Este término no es otra cosa que una constante de equilibrio cuya magnitud refleja la fuerza con que se adsorbe A, es decir, si b es muy grande, la molécula A se adsorbe fuertemente en la superficie.

La relación entre el grado de recubrimiento y la presión fue derivada por Irving Langmuir y se le conoce comúnmente como la *isoterma de Langmuir*.

El valor de b afecta a la forma de la isoterma de adsorción (Figura 10). Mientras más grande sea el valor de esta constante, mayor será el grado de recubrimiento a una presión de equilibrio dada. No todas las adsorciones obedecen la isoterma de Langmuir. Esto se debe a muchas razones pero la más importante es que se considera para su derivación el que todos los sitios en la superficie son energeticamente equivalentes, lo cual rara vez se encuentra en la práctica. Más aún, el calor de adsorción, en cual está cercanamente ligado a la fuerza del enlace entre la especie adsorbida y la superficie, disminuye al aumentar el grado de recubrimiento. De esta manera, otras isotermas han sido derivadas para eliminar la suposición de la equivalencia energética de los sitios; la *isoterma de Temkin* por ejemplo,

$$\theta = k_1 \ln(k_2 b p)$$

introduce las constantes k_1 y k_2 cuyos valores dependen del calor de adsorción inicial y supone una disminución lineal del calor de adsorción con el grado de recubrimiento.

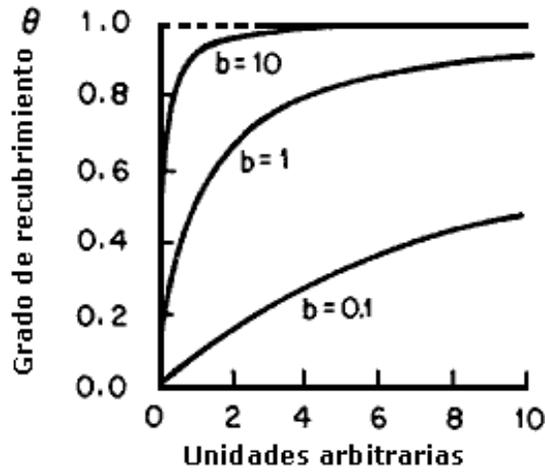


Figura 10. Variación de la isoterma de Langmuir con el valor de b.

La isoterma de Freundlich tiene la forma:

$$\theta = k P^{1/n}$$

asumiendo en este caso una disminución logarítmica del calor de adsorción.

El conocimiento de la capacidad de adsorción de una sola capa de moléculas (monocapa) en un sólido no poroso puede ser fácilmente traducida en una medida del área superficial. La *actividad* (eficiencia) de un catalizador se expresa como la velocidad por unidad de área superficial (usualmente por m²) y de esta manera pueden compararse diferentes catalizadores. La isoterma de adsorción nos provee del número máximo de moléculas adsorbidas que pueden formar el recubrimiento correspondiente a una monocapa, es decir $q = 1.0$, luego entonces lo único que necesitamos es conocer el área que ocupa una molécula adsorbida para calcular el área total superficial:

$$\text{Área total}_{\text{sup}} = (\text{número de moléculas}) \times (\text{área por molécula}).$$

Sin embargo, cuando se tiene un sólido poroso, la adsorción en multicapas tiene lugar (Figura 11) y diferentes tipos de isothermas pueden observarse (Figura 12). La información que puede obtenerse a través de estas isothermas de adsorción física es: la superficie interna (poros), volumen de poro, distribución de tamaño de poros, etc.

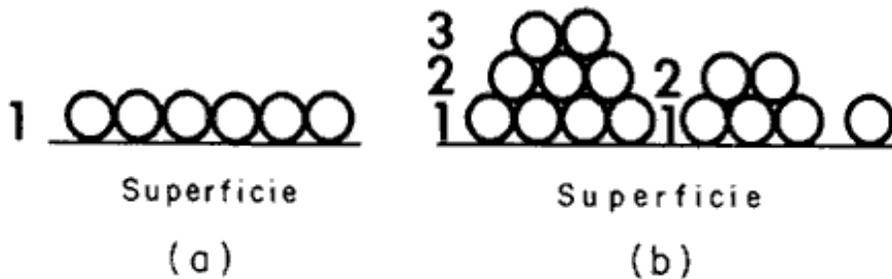


Figura 11. (a) Adsorción de una monocapa. (b) Adsorción en multicapas.

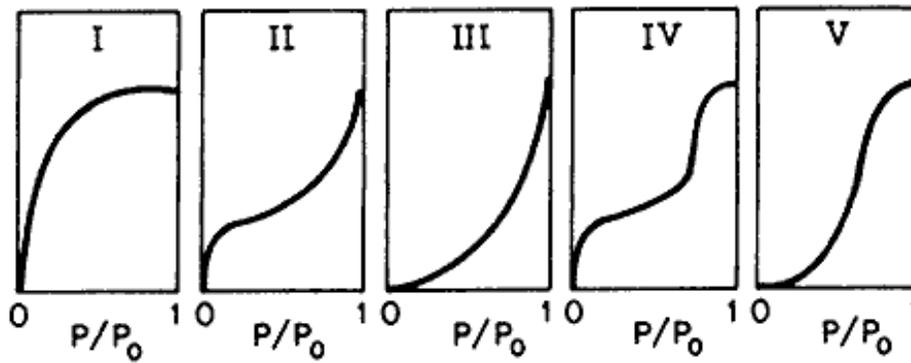


Figura 12. Tipos de isothermas de adsorción física.

El tipo **I** es de la forma de la isoterma de Langmuir y se observa para sólidos microporosos⁴  incluyendo zeolitas.

El tipo **II** es el más común y aplicando la ecuación BET (Brunauer, Emmett y Teller) que tiene la forma:

$$\frac{P}{x(P_0 - P)} = \frac{1}{x_{\max} C} + \frac{C - 1}{x_{\max} C} \times \frac{P}{P_0}$$

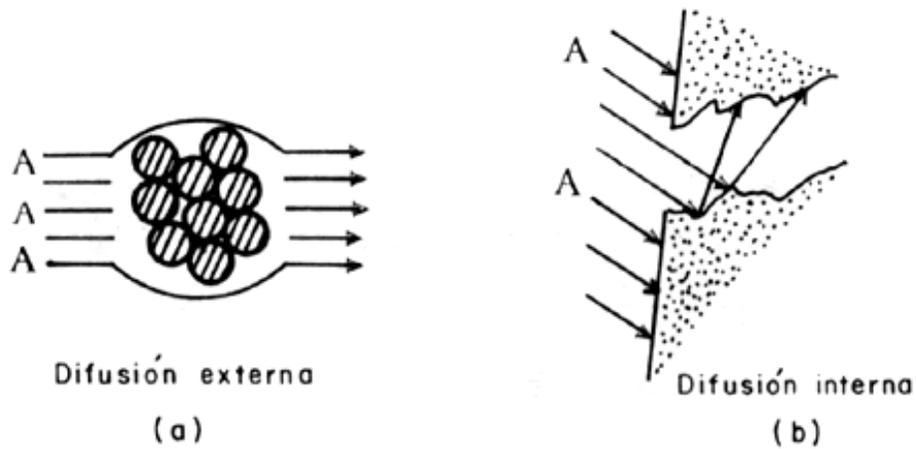
se puede obtener la capacidad de formación de una monocapa $x_{\max} \cdot P_0$ es la presión de vapor de saturación del gas que se adsorbe y C es una constante que involucra el calor de adsorción de la primera capa, con el calor liberado al formarse una segunda y subsecuentes capas. La formación de la monocapa se localiza en el punto **B** de la isoterma tipo **II**. Los tipos **III** y **V** son de poco interés pero el tipo **IV** es de importancia ya que presenta el fenómeno de histéresis, es decir la isoterma no sigue el mismo camino durante la desorción. La razón para esto es que la evaporación del gas condensado en los poros finos no ocurre tan fácilmente como la condensación, ya que una molécula que se evapora de una superficie curva (menisco) tiene mayor probabilidad de recondensar que una molécula que se evapora de una superficie plana. Este fenómeno permite de hecho determinar las distribuciones de tamaño de poro en sólidos porosos.

LA CINÉTICA DE REACCIONES HETEROGÉNEAS CATALIZADAS

Cualquier reacción que tome lugar en una superficie comprende 5 pasos consecutivos (Figura 13):

- 1) Difusión de reactivos a la superficie
- 2) Adsorción de los reactivos
- 3) Reacción en superficie
- 4) Desorción de los productos
- 5) Difusión de productos hacia la fase fluida

Usualmente los pasos 1 y 5 son rápidos por lo tanto cualquiera de los pasos 2, 3 o 4 puede ser el paso limitante (el más lento) en cualquier reacción heterogénea. Langmuir asumió que el paso 3, la reacción en superficie es el paso lento del proceso, por lo que no es de extrañar que se utilice la isoterma de Langmuir para estimar la concentración de especies adsorbidas.



Difusión de reactivos a la superficie del catalizador

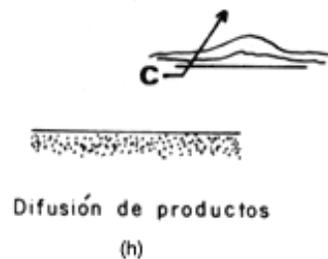
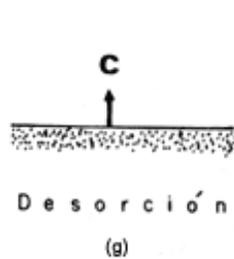
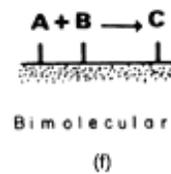
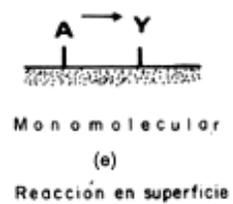
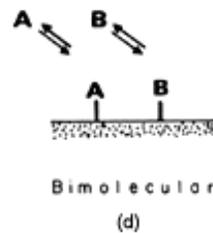
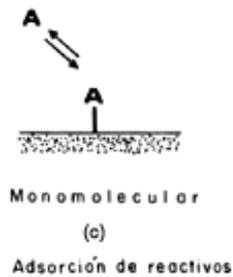
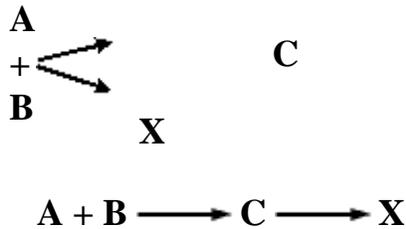


Figura 13. Pasos involucrados en una reacción de superficie.

La determinación de parámetros cinéticos en una reacción catalizada es importante desde muchos puntos de vista.

Por ejemplo, la determinación de los órdenes de reacción respecto a reactivos y productos es esencial para el establecimiento del mecanismo de la reacción cuyo conocimiento es indispensable para optimizar el catalizador. Asimismo, la información concerniente a los órdenes de reacción se utiliza para el diseño de reactores, tamaño y forma del lecho catalítico, etc. Otro parámetro cinético de gran importancia, la energía de activación, nos da información acerca de cómo la temperatura afectará la velocidad de la reacción.

El tipo de reacciones que más comúnmente encontramos en la realidad se ajustan a los esquemas siguientes



donde en el primer caso se forma un producto deseado (C) pero al mismo tiempo los mismos reactivos por un camino paralelo producen la especie (X) que puede ser no deseable. Este tipo de esquema de reacción se denomina de reacciones paralelas. En el segundo ejemplo, el producto (X) se obtiene por una reacción consecutiva del producto (C). Este tipo de reacción se denomina comúnmente reacción consecutiva.

En cualquiera de los dos casos es deseable conocer los parámetros cinéticos que rigen cada reacción. En ciertos casos, por ejemplo, el producto (X) puede permanecer en la superficie constituyendo un *veneno* para el catalizador, así, saber su velocidad de formación es vital.

En la cinética de reacciones heterogéneas se asume que la reacción en superficie es el paso limitante en la mayoría de las reacciones catalíticas heterogéneas, por lo que el conocimiento de la concentración de reactivo adsorbido en la superficie es un dato indispensable para derivar cualquier expresión cinética. La *isoterma de Langmuir* nos provee de tal información.

Supongamos primero una reacción donde el reactivo A adsorbido sin disociarse se transforma en el producto C, el cual no se adsorbe. El reactivo A proviene de la fase gas, se adsorbe, se transforma y el producto vuelve a la fase gas. Una medida de la velocidad de reacción de A está dada por la velocidad de desaparición de A en la fase gas y directamente relacionada con la concentración de la especie adsorbida, es decir con el grado de recubrimiento de A en la superficie del catalizador.

$$\text{velocidad} = k\theta_A$$

donde **k** es la constante de velocidad y θ_A el "recubrimiento" superficial del catalizador por las moléculas de **A**.

Este recubrimiento de **A** depende de la presión en la fase gaseosa de **A**, la dependencia más sencilla está dada por la ecuación de Langmuir:

$$\theta_A = \frac{b_a P_A}{1 + b_a P_A}$$

lo que nos da, substituyendo en la ecuación anterior

$$\text{velocidad} = k \frac{b_a P_A}{1 + b_a P_A}$$

En esta ecuación, $\theta_A \longrightarrow 1$ entonces $1 \gg b_a P_A$ y nos queda $v = k b_a P_A$, lo que significa un orden uno con relación a la presión de **A**. Por el contrario, cuando $\theta_A \longrightarrow 0$ se obtiene $v = k$ lo que significa orden cero.

Generalmente, las reacciones catalíticas son bimoleculares, es decir involucran dos reactivos, de esta manera tenemos para el proceso



que la velocidad de aparición del producto (**C**) está dada por la expresión

$$+ \frac{d P_c}{dT} = k \theta_A \theta_B$$

donde

$$\theta_A = \frac{b_a P_A}{1 + b_a P_A + b_B P_B} \quad \text{y} \quad \theta_B = \frac{b_B P_B}{1 + b_a P_A + b_B P_B}$$

de aquí observamos que en el denominador aparecen los términos tanto de **A** como de **B** en ambas ecuaciones. Esto es debido a que en la adsorción de cada reactivo el otro está "compitiendo" por el mismo lugar. La ecuación de velocidad entonces quedará:

$$\text{vel} = k \frac{b_a P_A b_B P_B}{(1 + b_a P_A + b_B P_B)^2}$$

ecuación válida con las siguientes condiciones:

- De que las moléculas **A** y **B** se adsorban en el mismo sitio y sin disociarse (Figura 13 bis (a)).
- De que el paso lento de la reacción sea la reacción entre las dos especies adsorbidas.
- De que el producto **C** no se adsorba.

Diferentes casos límite pueden darse, por ejemplo, si **A** y **B**, los dos, se adsorben débilmente (el enlace entre ellos y la superficie no es muy fuerte), es decir, b_A y b_B son mucho menores que la unidad, la expresión se reduce a:

$$+ \frac{d P_c}{dT} = k' P_A P_B$$

donde $k' = k b_A b_B$; la reacción es entonces de primer orden respecto a **A** y **B** y de orden total 2.

Otro caso límite es cuando **A** se adsorbe débilmente y **B** es fuertemente adsorbida, entonces $b_A \ll 1 + b_B$ y la expresión de velocidad se reduce a (Figura 13 bis (a)):

$$+ \frac{d P_c}{d T} = \frac{k'' P_A}{P_B}$$

donde $k'' = \frac{k b_A}{b_B}$; la reacción es primer orden respecto de A y menos primer orden respecto de B. Este orden

negativo tiene implicaciones importantes en el comportamiento de la reacción cuando varían las presiones relativas de A y B en la fase gas, se dice entonces que el reactivo B es un inhibidor.

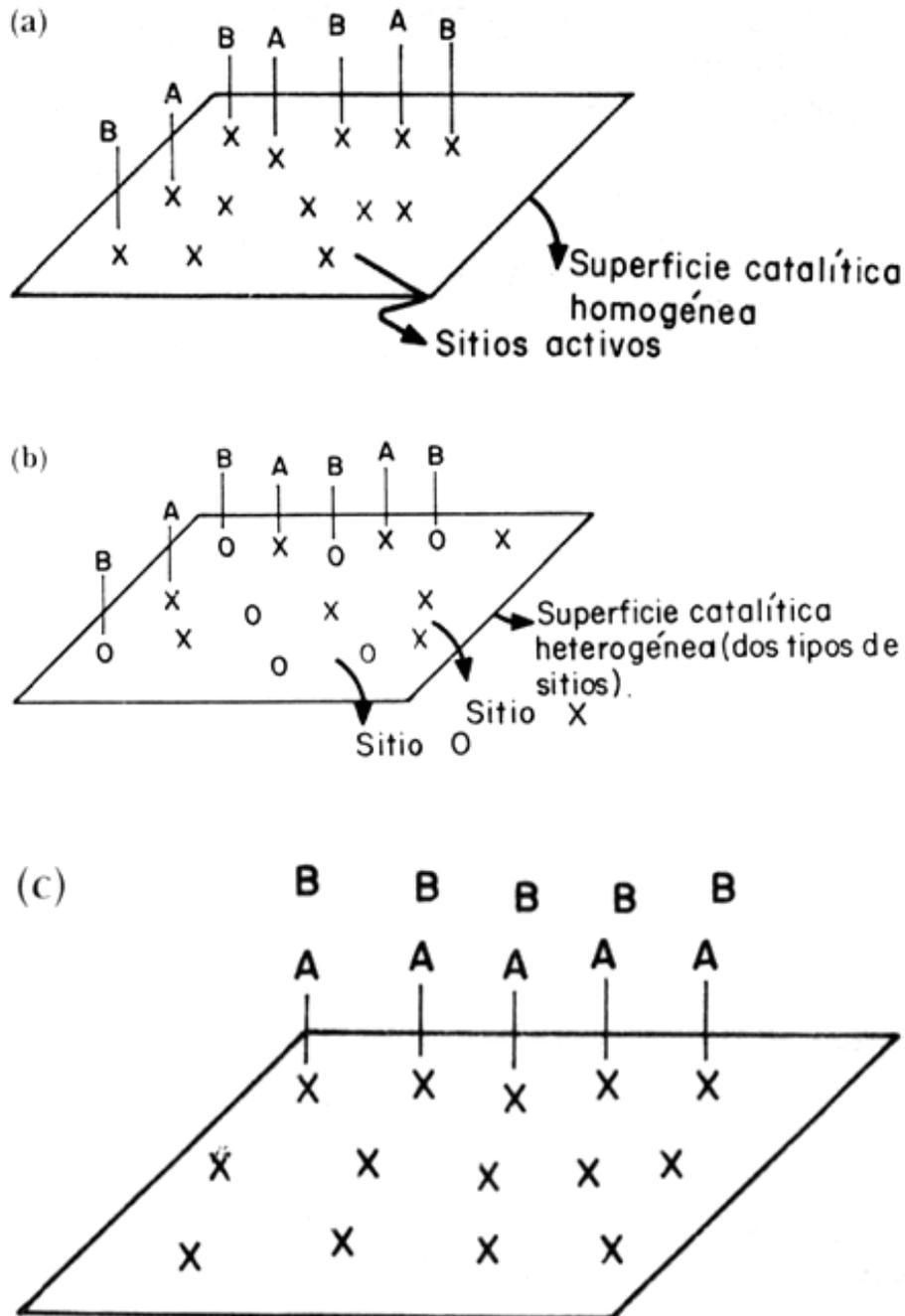


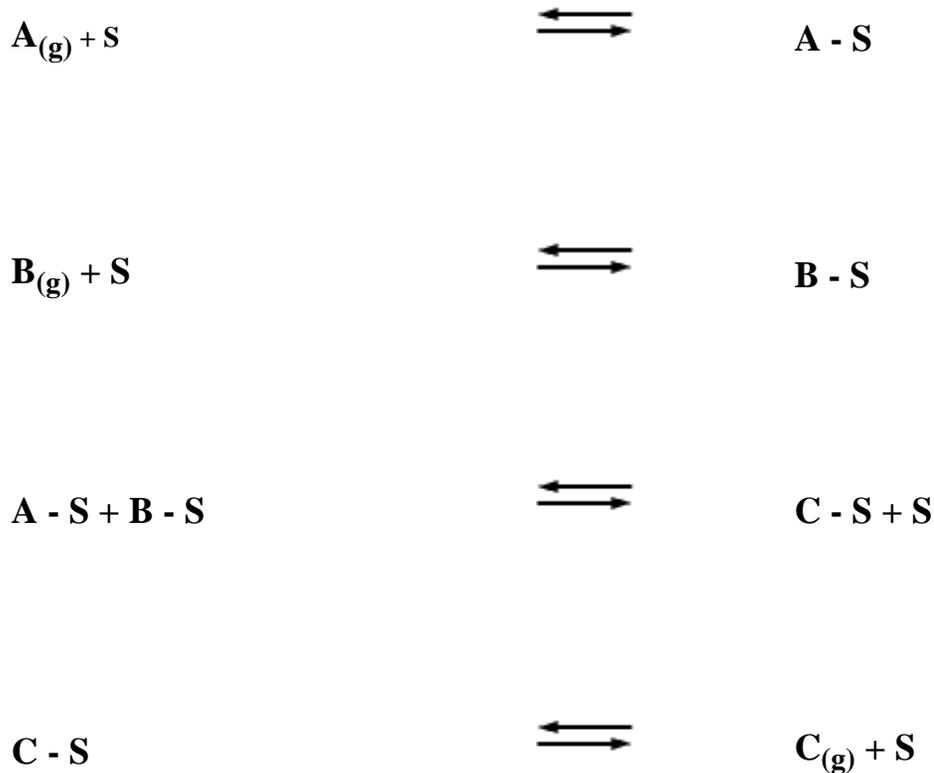
Figura 13bis. (a) Adsorción competitiva por los mismos sitios. Mecanismo Langmuir-Hinshelwood; (b) Adsorción en sitios diferentes (no competitiva). Mecanismo Langmuir-Hinshelwood; (c) Adsorción de un solo reactivo (A), el otro reacciona desde la fase gas. Mecanismo Eley-Rideal.

Otro caso de reacción bimolecular se presenta cuando los dos reactivos se adsorben en sitios diferentes, es decir, no compiten por adsorberse en el mismo sitio; entonces la expresión de velocidad toma la forma (Figura 13 bis (b)):

$$+ \frac{d P_c}{d T} = k \theta_A \theta_B = \frac{k b_a P_A b_B P_B}{1 + b_a P_A + b_B P_B + b_a P_A b_B P_B}$$

Otros casos incluyen la presencia de venenos, o adsorción del producto.

Hemos considerado hasta este momento que ambos reactivos deben estar adsorbidos para que ocurra la reacción en superficie; este tipo de mecanismo se denomina de Langmuir-Hinsherwood y puede ser representado como sigue (Figura 13 bis (a) y (b)):

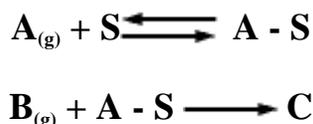


donde S representa un sitio superficial y el índice (g) representa la fase gaseosa.

La primera ecuación representa el equilibrio de adsorción del reactivo **A** gaseoso sobre un sitio, la segunda es el equilibrio de adsorción del reactivo **B**. La tercera representa la reacción superficial entre **A** y **B** para formar **C**, finalmente la última es la desorción del producto **C** a la fase gas.

Existe otro tipo de mecanismo, por el cual, para que la reacción ocurra, sólo es necesaria la adsorción de uno de los reactivos y la transformación se efectúa al interactuar esta molécula quimisorbida con las moléculas del otro reactivo que permanece en la fase gas (Figura 13 bis (c)).

Lo representamos como:



Tal mecanismo se denomina de Rideal-Eley y la aplicación de la isoterma de Langmuir conduce a la expresión:

$$- \frac{d P_A}{d T} = k \theta_A P_B = \frac{k b_A P_A P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B}$$

donde se asume que el reactivo B se adsorbe pero no reacciona.

ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN

El efecto de la temperatura en la velocidad de reacción se observará tanto en la constante de velocidad como en el grado de recubrimiento. Para una reacción unimolecular:

$$- \frac{d P_A}{d T} = k \theta_A$$

la constante k depende de la temperatura según la ley de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{I}$$

donde E_a es la energía de activación.

Tomando logaritmos naturales de la ecuación I y derivando respecto de la temperatura obtenemos:

$$\frac{d \ln k}{d T} = - \frac{E_a}{RT^2} \quad \text{II}$$

Para el grado de recubrimiento (θ_A), el efecto de la temperatura depende de la ecuación de Langmuir. Dos casos límite se observan:

a) adsorción débil ($\mathbf{b}_A \mathbf{P}_A < \mathbf{1}$), $\theta_A = \mathbf{b}_A \mathbf{P}_A$ y la velocidad se transforma en $\mathbf{v}_R = \mathbf{k} \mathbf{b}_A \mathbf{P}_A$. Para el caso donde $\mathbf{P}_A = \text{constante}$, tenemos ($\mathbf{k}_1 = \mathbf{k} \mathbf{b}_A$),

$$\frac{d \ln \mathbf{k}_1}{d T} = \frac{d \ln \mathbf{k}}{d T} + \frac{d \ln \mathbf{b}_A}{d T}$$

El primer término $\frac{d \ln \mathbf{k}}{d T}$, relacionado con la ecuación II, nos proporciona la energía de activación verdadera de la reacción. El segundo término $\frac{d \ln \mathbf{b}_A}{d T}$, está relacionado con la isócora de Van't Hoff:

introduce el calor molar de adsorción ΔH_a° del reactivo, luego entonces,

$$\frac{d \ln \mathbf{k}_1}{d T} = \left[\frac{E_{a_R} + \Delta H_{a_A}}{RT^2} \right] = \frac{E_{a_P}}{RT^2}$$

donde, E_{a_R} es la energía verdadera de activación, ΔH_{a_A} es el calor de adsorción de A y E_{a_P} es la energía aparente de activación o energía de activación observada experimentalmente. Por tanto,

$$E_{a_R} = E_{a_P} - \Delta H_a$$

ecuación que nos dice que la energía de activación observada no es la real. Como la adsorción es siempre exotérmica, ΔH_a tiene un valor negativo, por tanto, $- \Delta H_a$ tiene un valor positivo. *La energía de activación verdadera E_{a_R} es entonces obtenida adicionando el calor de adsorción a la energía aparente de activación.*

b) Adsorción fuerte, $\mathbf{1} \ll \mathbf{b}_A \mathbf{P}_A$, por lo tanto

$$\mathbf{v}_R = \mathbf{k}$$

de lo que se deduce que la energía de activación experimental es la energía verdadera de activación.

Para una reacción del tipo considerado, estudiado en un amplio rango de temperaturas, el comportamiento de la energía de activación se muestra en la figura 14.

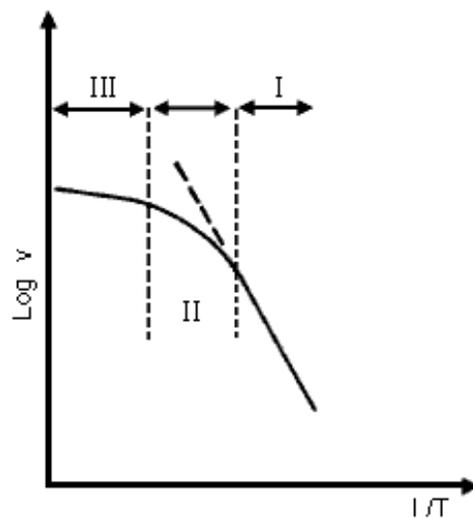


Figura 14. Diagrama E_{aR} de Arrhenius para la reacción catalizada A à Productos.

TABLA 4

| <i>Caso</i> | <i>I</i> | <i>II</i> | <i>III</i> |
|-------------------------|----------|------------------|------------|
| Recubrimiento q | 1 | $1 > \theta > 0$ | ~ 0 |
| Orden de reacción n | 0 | $1 > n > 0$ | 1 |
| Pendiente x $2.3 R, da$ | E_{aR} | - | E_{aR} |

En la parte **I** se tiene un recubrimiento total de reactivo, obteniéndose un orden cero y la energía de activación es la verdadera. En la fase **II** al aumentar la temperatura el recubrimiento (θ_A) disminuye, así como el orden; la velocidad de la reacción no sigue la ecuación de Arrhenius. Finalmente, a temperaturas elevadas la superficie está casi limpia ($\theta \longrightarrow 0$), el orden de reacción es 1 y la energía de activación no es la verdadera, sino es sólo aparente e involucra el calor de adsorción del producto.



[Nota 3] [←]

3 No hay que confundir la *aD* sorción (fijación en la superficie de un sólido) con la *aB* sorción, que pone en juego el interior del sólido.

Inicio |

[Nota 4] [←]

4 Los poros pueden clasificarse en tres grupos de acuerdo a su tamaño: macroporos por arriba de 30 nm, mesoporos entre 2 y 30 nm y microporos abajo de 2 nm.

Inicio |

VI. APLICACIONES INDUSTRIALES

LA MAYORÍA de los procesos en catálisis utilizan catalizadores sólidos. Estos sólidos, de composición altamente compleja (en ocasiones llegan a tener 10 o más elementos en su fórmula), pueden ser sin embargo descritos en forma de tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor.

La *fase activa*, como su nombre lo indica, es la directamente responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, sin embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Sin embargo, esta fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.) o puede ser muy sensible a la temperatura (caso de los sulfuros de molibdeno y cobalto), por lo cual se requiere de un *soporte* para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

El *soporte* es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada (ver tabla 5).

TABLA 5

| | | | | |
|--|---|------------|---|---|
| Área superficial baja ($< 10\text{m}^2/\text{gr}$) | } | no porosos | } | vidrio α - Al_2O_3 SiC |
| | } | porosos | } | kieselguhr piedra pómez |
| Gran área superficial ($\geq 10\text{m}^2 / \text{gr}$) | } | no porosos | } | SiO_2 - AL_2O_2 carbón TiO_2 ZnO |

porosos ($\leq 0.2 \text{ cm}^3$
/gr)



arcillas naturales Al_2O_3 MgO SiO_2

Esto es importante si la reacción química es suficientemente lenta; el soporte también debe tener resistencia mecánica elevada si se usan flujos muy rápidos, o tener resistencia térmica si la reacción es llevada a cabo en altas temperaturas. En algunos casos como en la *reformación de gasolinas* el soporte actúa también como una fase activa la cual sumada a la del platino permite el proceso completo de deshidroclivación (transformación de moléculas lineales de bajo octanaje como el hexano o el heptano en moléculas cíclicas aromáticas como el benceno o el tolueno).

La forma física de este soporte también está definida por las condiciones de reacción (diseño del reactor) y puede ser en forma de esferas, palitos, anillos, mallas, hojuelas e inclusive monolitos en forma de panal (Figura 15).

Los soportes pueden ser amorfos (SiO_2 , carbón), o cristalinos, como las zeolitas o la alúmina.

Algunos de los soportes más utilizados son:

alúminas zeolitas

alúminas

zeolitas

sílicas

sílice-
alúminas

carbón

El *promotor* es aquella substancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores: *texturales* los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y *electrónicos*, los que aumentan la actividad. Los casos más conocidos como promotores son el potasio (electrónico) y la alúmina (textural) en el catalizador de hierro para la síntesis del amoníaco.

a)



b)

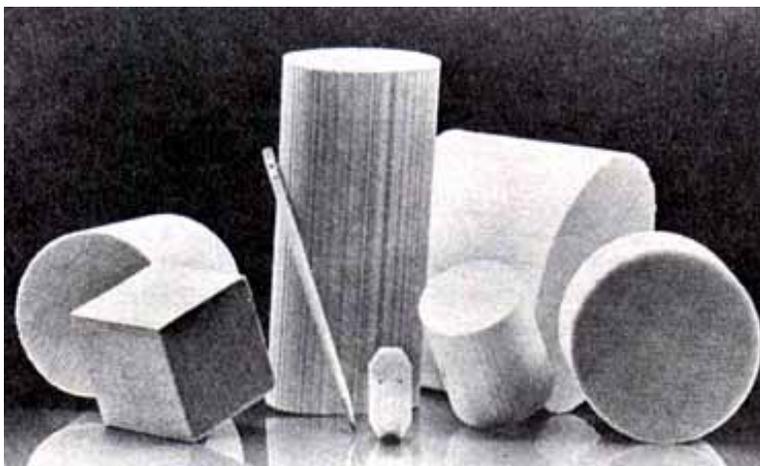


Figura 15. Aspecto físico de soportes para catalizadores. (a) y (b).

Los sólidos catalíticos poseen en general fuertes campos interatómicos del tipo iónico o metálico. En general compuestos orgánicos covalentes son no catalíticos. Un requerimiento fundamental es que la estructura catalítica sea estable bajo las condiciones de reacción, por ejemplo el metal debe permanecer en estado metálico y no formar un compuesto (inactivo) con la molécula reaccionante.

Los metales que catalizan las reacciones de hidrogenación usualmente quimisorben el hidrógeno no muy fuerte y lo disocian homolíticamente. Son esencialmente metales del grupo **VIII (Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Rh, etc.)** y el cobre en el grupo **IV**. También algunos metales catalizan oxidaciones porque quimisorben oxígeno, pero la mayoría de los metales en general no pueden ser usados como tal ya que se oxidan. Sin embargo en forma de óxido muchos metales sí son buenos catalizadores de oxidación (**FeO, NiO, CuO, Cr₂O₃**, etc). El oxígeno es más fuertemente adsorbido por los metales que el hidrógeno, de manera que se forman compuestos estables. Además los enlaces metal-oxígeno requieren energías más elevadas que los enlaces metal-hidrógeno para ser rearrregados y por lo tanto temperatura más elevadas.

Los catalizadores óxidos pueden ser clasificados en dos tipos: por estructura o por su enlace con el oxígeno. Aquellos que son de estructura iónica en los cuales los átomos de oxígeno son fácilmente transferidos, la sustancia puede ser un buen catalizador de oxidación parcial; en general la movilidad de los átomos de oxígeno causa que se formen óxidos no estequiométricos, por ejemplo **MoO₃** y mezclas de algunos óxidos como **Sb₂O₃** -

SnO₂ Bi₂O₃ - MoO₃, y MoO₃ - V₂O₅. Los óxidos en los cuales el oxígeno está más fuertemente amarrado son estables aun en presencia de hidrógeno y pueden actuar como catalizadores de deshidrogenación en condiciones en las cuales los metales, tradicionalmente usados para estas reacciones, son fácilmente desactivados por depósitos carbonáceos, por ejemplo **Cr₂O₃, Fe₂O₃.**

Otro tipo de sólidos catalíticos son aquellos que pueden contener en su superficie grupos ácidos debido al gradual removimiento de agua en los tratamientos térmicos. Dentro de este grupo están incluidas las zeolitas (aluminosilicatos con estructura cristalina bien definida y con cavidades periódicas dentro de su estructura, (ver figura 16).

En el caso de estos sólidos la fuerza ácida y la naturaleza de esta acidez (Brönsted o Lewis) son determinantes.

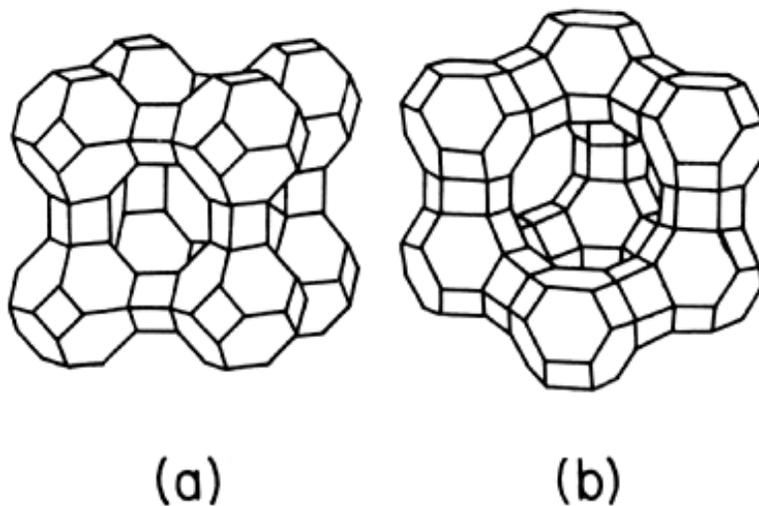


Figura 16. Estructura de una zeolita (a) tipo A y (b) tipo X o Y.

Otro tipo muy específico de sólidos catalíticos son los sulfuros, los cuales actúan en reacciones de eliminación de azufre, nitrógeno y metales de algunas moléculas. Estos sólidos tienen la facilidad de aceptar el azufre o el nitrógeno y cederlos como **H₂S** o **NH₃**, regenerándose continuamente.

Para explicar el fenómeno catalítico heterogéneo se han sugerido varias teorías.

La teoría geométrica explica el acto catalítico como una correspondencia geométrica entre los átomos activos en la superficie del catalizador y los átomos de la molécula o la parte de ella a ser modificada en el momento de la reacción. La principal contribución a esta teoría fue la teoría de los multipletes de Balandín que asumía que para hidrogenar benceno se requería de un arreglo hexagonal de 7 átomos en la cara 111 de los metales (Figura 17). Si bien se demostró que otros arreglos también llevan a cabo esa reacción, posteriores resultados han puesto de manifiesto la influencia definitiva de los átomos en las esquinas, aristas o entre dos capas en formación (sitios **B5**) para ciertas reacciones. Esta teoría establece entonces la importancia del arreglo geométrico de los átomos o *ensambles* en la superficie del catalizador.

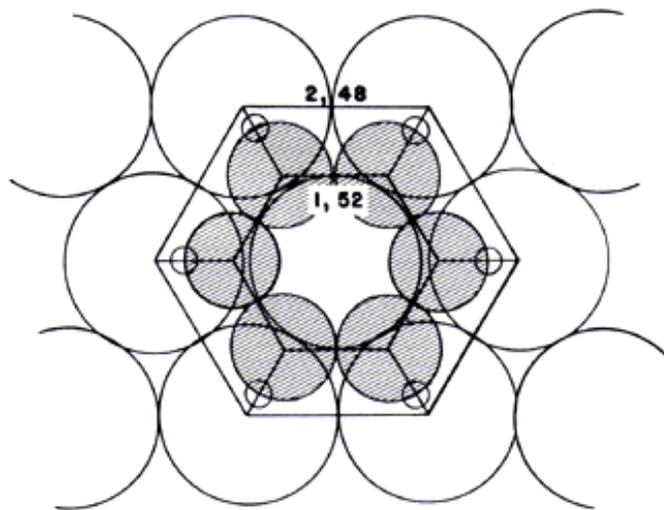


Figura 17. Modelo de adsorción de benceno en una superficie de níquel.

La *teoría electrónica* se basa en el hecho de que la quimisorción involucra distorsión o desplazamiento de nubes de electrones. Esto puede ser analizado en función de la teoría de bandas o de la teoría de orbitales moleculares. En el primer caso, Volkenstein postuló que la reacción está controlada por la disponibilidad de electrones u hoyos en el catalizador y que la actividad depende de la facilidad o dificultad de remover o ceder un electrón de o hacia la red. Esta teoría relativamente antigua (1953) fue reemplazada por teorías de orbitales moleculares las cuales hacen énfasis en la influencia de los vecinos más próximos en un átomo en el momento de la quimisorción.

El punto de vista actualmente más generalizado sería una combinación lineal de ambas teorías, con algunos dominios reservados en los cuales es más fácil la aplicación de una teoría que la otra.

El punto de vista químico de la catálisis vigente desde los trabajos de Sabatier en 1918, también merece ser reconocido. En esta óptica el catalizador es un reactivo que junto con los otros forma una especie inestable, transitoria en su superficie. Si la energía de formación de este intermediario inestable es baja, es decir existe poca afinidad entre catalizador y reactantes, entonces la velocidad de la reacción dependerá de la velocidad de formación de ese intermediario. Si por el otro lado esa afinidad es fuerte y el complejo es estable, la velocidad de la reacción dependerá de la velocidad de rompimiento de este intermediario. De aquí se deduce el principal postulado de la teoría química: la velocidad de la reacción es máxima cuando los enlaces entre el complejo adsorbido y el catalizador no son ni demasiado fuertes para que se quede permanentemente en la superficie ni demasiado débiles para que no se absorban.

Todas estas teorías están interrelacionadas para responder a la pregunta fundamental: ¿Qué causa que la superficie de un sólido adsorba a la molécula reaccionante, rearrgle sus enlaces y desorba los productos de su superficie?

Todos los sólidos son no uniformes en el sentido que las propiedades físicas y químicas varían con la localización en la superficie. Aun en un metal puro los átomos en dislocaciones, esquinas y aristas son diferentes a los átomos de las caras. La heterogeneidad de las superficies catalíticas puede ser fácilmente mostrada por varios métodos como adsorción, envenenamiento, etc. Esta heterogeneidad condujo a H.S. Taylor en 1948 a proponer que la reacción catalítica sólo se lleva a cabo en algunos lugares específicos los cuales llamó *sitios activos*. Estos sitios pueden ser activos para una reacción pero no para otra y es difícil de identificarlos claramente en una reacción. Sin embargo, sí es posible estimar su número y se calcula que en los metales es del orden 10^{15} átomos por centímetro cuadrado y en los catalizadores ácidos de 10^{11} átomos por centímetro cuadrado.

La aplicación industrial de un catalizador heterogéneo requiere de la optimización de las tres principales características de un catalizador: actividad, selectividad y estabilidad.

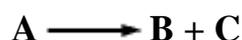
La *actividad* es la consecuencia directa del efecto acelerador, y se define como una velocidad de reacción en moles transformados por segundo y por gramo de catalizador. En el caso de algunos catalizadores se prefiere dar esta velocidad corregida por el área del catalizador o mejor aún normalizada por el número de átomos de catalizador que están en contacto con la reacción (*turnover number*). Esta última expresión de la velocidad ha sido muy útil para establecer una clasificación de las reacciones catalíticas. Reacciones "fáciles" o insensibles a la

estructura y reacciones "exigentes" o sensibles a la estructura. En el primer tipo de reacciones la velocidad depende tan sólo del número total de átomos de catalizador en contacto con el fluido, mientras que en el segundo caso depende de sólo algún tipo de átomo en particular, como por ejemplo átomos en las esquinas de los cristales de catalizador, un arreglo geométrico de átomos (dos o tres), etcétera.

En este tipo de expresión de la velocidad, la determinación del número de átomos superficiales de catalizador es la etapa crítica. Si bien en el caso de los metales es relativamente fácil evaluar ese número a partir de la quimisorción de hidrógeno, en otros compuestos catalíticos como los óxidos y los sulfuros esta determinación no está aún bien clarificada.

La *selectividad* de un catalizador está relacionada con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente. Esta cualidad es debida a que el catalizador abre nuevos caminos de reacción con menor energía de activación, los cuales desembocan en una mayor cantidad del producto o en nuevos productos. Un catalizador es más selectivo mientras da mayor cantidad del producto deseado. La selectividad se puede definir como la cantidad de producto constituido en función de la velocidad total de formación de productos.

En la reacción:



la selectividad hacia **B** será:

$$S_B = \frac{\text{velocidad B}}{\text{velocidad B} + \text{velocidad C}}$$

La *estabilidad* de un catalizador es la variable final a optimizar en su aplicación industrial y la que se relaciona directamente con la vida útil del catalizador. La vida de operación de un catalizador debe ser evaluada en función de la cantidad de productos formados, de manera que en el mínimo de tiempo debe permitir amortizar el costo del catalizador y la operación del proceso. Si bien en las condiciones de uso de los catalizadores en la actualidad casi todos éstos sobrepasan largamente este mínimo de vida útil, se requiere de una serie de prevenciones para evitar que el catalizador se desactive prematuramente.

El fenómeno de la *desactivación* está íntimamente ligada a la estabilidad del catalizador. Las principales causas de desactivación son:

- 1) Envenenamiento de la superficie catalítica por una molécula que se adsorbe fuertemente.
- 2) Coquificación (formación de carbón) de la superficie por deshidrogenación de algunos hidrocarburos cíclicos.
- 3) Reconstrucción térmica de la superficie con disminución del área activa (sinterización).
- 4) Pérdida de la fase activa por desgaste del catalizador. Cuando algunos catalizadores se desactivan pueden ser *regenerados* para recuperar sus propiedades (totalmente o en parte). El proceso de regeneración está ligado al proceso de desactivación. Algunos catalizadores de procesos como el de desintegración catalítica se desactivan muy rápido por la formación de carbón en su superficie y deben ser continuamente regenerados. El proceso de fluidización de la desintegración catalítica obedece a la necesidad de trasladar continuamente el catalizador del reactor al regenerador y viceversa (Figura 18).

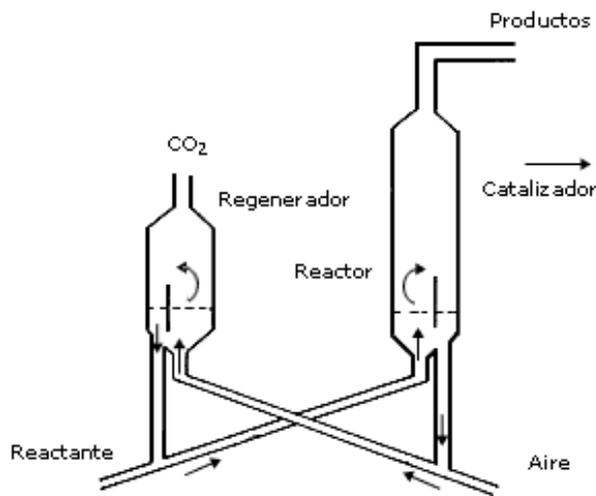


Figura 18. Esquema de un reactor de lecho fluidizado

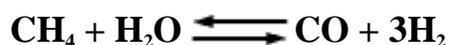
LA CATÁLISIS Y EL PETRÓLEO

Sobre el *origen* del petróleo existen las más variadas teorías que intentan explicar el problema, sin embargo, hasta la fecha no se ha llegado a aclarar esta cuestión de manera definitiva y satisfactoria. Cierta corriente de pensamiento supone para el petróleo una procedencia de tipo *mineral* (inorgánico) explicando su formación a través de un proceso de descomposición de carburos metálicos existentes en el interior de la Tierra. Hoy en día la opinión general se inclina a aceptar una teoría de formación del petróleo de tipo *orgánico*. Según esta teoría, el petróleo se ha originado a partir de restos de plantas y animales inferiores, los cuales en el transcurso de millones de años, en ausencia de aire y sometidos al calor de la Tierra y a presiones elevadas, así como quizá también a determinados tipos de bacterias, catalizadores e incluso a la acción de sustancias radiactivas, se han transformado en hidrocarburos.

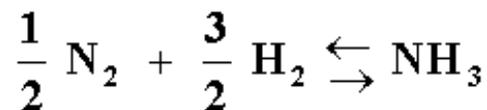
Los petróleos crudos que se extraen de los diferentes campos petrolíferos de la Tierra, incluso los que son extraídos de distintas profundidades de un mismo campo petrolífero, son de naturaleza muy variada incluso en su apariencia externa. Aparte de las diferencias externas, los petróleos químicamente se asemejan unos a otros ya que son fundamentalmente mezclas de *hidrocarburos*, es decir, combinaciones de carbono (**C**) e hidrógeno (**H**), de naturaleza muy variada. El petróleo bruto es entonces una mezcla de diferentes hidrocarburos (la mayor parte saturados) que pueden ser agrupados por un lado en una de las tres familias siguientes: parafinas (e isoparafinas), naftenos y aromáticos, y por otra parte también pueden agruparse según el número de átomos de carbono que existen en la molécula o según el punto de ebullición o volatilidad que depende fundamentalmente del tamaño de la molécula y de su conformación.

El gas natural por ejemplo, consiste en moléculas ligeras como el metano (**CH₄**) de un átomo de carbono (**C₁**), el etano (**C₂H₆**) de dos átomos de carbono (**C₂**), el propano (**C₃H₈**) que es un (**C₃**) y butano (**C₄H₁₀**) que contiene cuatro átomos de carbono (**C₄**). La composición típica del gas natural es la siguiente: **C₁ 79%**, **C₂ 6.5%**, **C₃ 6.2%**, **C₄ 2.3%**, **iC₄ 1.4%** e **iC₅ 3%**.

El gas natural viene acompañado de ácido sulfhídrico (**H₂S**) que es corrosivo, por lo que es necesario una purificación para eliminarlo. Tradicionalmente el gas natural es utilizado como combustible para uso doméstico (estufas) e industrial (generadores de vapor para turbinas). En la última década sin embargo, su consumo para la producción de hidrógeno se ha elevado. El hidrógeno tiene mucha demanda en diferentes procesos de una refinería. La reacción típica del metano con vapor de agua es:



El hidrógeno se separa del CO y puede ser utilizado para la síntesis del amoníaco a través de la reacción:



Estas dos reacciones *requieren de catalizadores* para su aplicación industrial.

El tamaño de las moléculas de hidrocarburo que componen el petróleo varía desde C₁ hasta C₄₀ - C₅₀ o aun mayores, de ahí que también se le pueda clasificar en crudos ligeros o pesados. El contenido de impurezas como azufre (S), nitrógeno (N) y vanadio (V) de un petróleo también es muy importante ya que determina la calidad y el precio del mismo.

El petróleo, una vez extraído, es enviado por oleoductos hacia las refinerías. Allí se almacenan y mezclan los diferentes tipos de crudos con el objeto de cumplir con las especificaciones para las cuales fue construida la refinería. El crudo mexicano pesado (tipo maya) requiere de instalaciones más complejas. Las cargas (crudos) son separadas inicialmente por destilación (previo lavado para eliminar las sales incrustantes). En este proceso aproximadamente 75% de los compuestos son volátiles quedando un residuo llamado asfáltico en el fondo.

La fracción volátil se separa como sigue, en orden decreciente de punto de ebullición:

- 1) hidrocarburos gaseosos (metano o butano),
- 2) gasolina ligera,
- 3) gasolina pesada o nafta;
- 4) kerosina,
- 5) gasóleo ligero,
- 6) gasóleo pesado.

Generalmente los productos obtenidos en este proceso no son suficientes en calidad ni cantidad para los requerimientos actuales. Por lo tanto se requiere transformar estos productos en otros de uso más conveniente. La mayor parte de estos procesos son *catalíticos* (90%).

En relación a la aplicación de sus productos, el petróleo puede ser separado en:

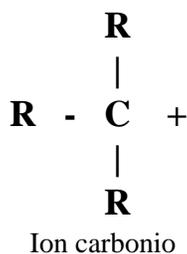
- 1) combustible para automóviles, aviones y máquinas diesel,
- 2) combustibles para calefacción e industrias (calderas),
- 3) materia prima para la obtención de hidrógeno y gas para cocina,
- 4) materia prima para productos químicos y petroquímicos,
- 5) aceites lubricantes y grasas, sin olvidar un objetivo contemplado una década anterior y que fue
- 6) obtener alimentos (proteínas).

PROCESOS CATALÍTICOS DEL PETRÓLEO

El objetivo de estos procesos es el de modificar las fracciones del petróleo para la obtención de productos en cantidad y calidad acorde con los requisitos del mercado. Podemos clasificarlos en la siguiente forma:

a) Desintegración. Este proceso permite transformar moléculas pesadas en combustibles livianos y materias primas para la industria petroquímica. Industrialmente se conoce como proceso FCC (Fluid Catalytic Cracking) y

varias reacciones tienen lugar en el proceso, cada una con diferente grado de importancia. Algunas de ellas son: rompimientos de enlaces carbono-carbono, formación de olefinas y ciclización. Dichas reacciones transcurren vía mecanismos por ion carbonio. Un ion carbonio (o carbocatión) es un grupo de átomos que incluyen a un átomo de carbono compartiendo seis electrones y una carga positiva.



Inicialmente, los catalizadores utilizados en estos procesos eran arcillas acidificadas, pero en la actualidad han sido reemplazadas por aluminosilicatos microcristalinos sintéticos, denominados zeolitas o mallas moleculares. Estos sólidos se caracterizan por tener una acidez elevada y una estructura porosa bien definida (Figura 16).

b) Reformación de gasolinas. Este proceso permite aumentar el rendimiento de gasolinas así como el número de octano⁵ en ellas. El contenido original de gasolinas que proviene del petróleo es insuficiente para cubrir la alta demanda del mercado, por lo que se hace necesario transformar en gasolinas algunas fracciones del petróleo de menor valor. Las moléculas a las que se les asigna en mayor índice de octano son las siguientes: alcanos ramificados y aromáticos. Los alcanos lineales y naftenos tienen menor índice de octano, y es deseable transformarlos en isómeros (ramificados) y en aromáticos respectivamente. Durante el proceso de reformación se libera como producto hidrógeno.

Los catalizadores utilizados en este proceso son a base de platino (**Pt**) cuya concentración es del orden de 0.3% más un segundo metal (renio, iridio, estaño) ambos soportados en una alúmina (**Al₂O₃**) de transición (**γ o n**).

Este proceso, con ciertas modificaciones y un catalizador diferente, conduce a una planta productora de aromáticos, comúnmente conocida como **BTX** (Benceno, Tolueno, Xilenos) para la obtención de productos petroquímicos.

c) Hidrotratamientos. Los procesos denominados de hidrotratamiento tienen como finalidad la eliminación de impurezas como azufre, nitrógeno, oxígeno, níquel o vanadio que acompañan a las moléculas de hidrocarburo que componen el petróleo. Estos tratamientos permiten eliminar problemas de "envenenamiento del catalizador" utilizado en otros procesos de refinación, se aumenta la calidad de los productos y se evita la contaminación atmosférica. Los catalizadores utilizados son sulfuros de molibdeno y cobalto o níquel, los cuales se soportan en una alúmina de transición (**γ o n**). Este proceso ha venido aplicándose cada vez con más frecuencia ya que el uso de petróleo pesado que contiene muchas impurezas se ha incrementado.

d) Hidrogenación-deshidrogenación. Estos procesos se utilizan generalmente para obtener olefinas para petroquímicos o como procesos de purificación. Los catalizadores que se usan son a base de níquel, platino u óxidos de cromo y hierro.

e) Oxidación. Mediante este proceso, las olefinas y aromáticos se transforman en aldehídos, alcoholes, cetonas, peróxidos y óxidos que tienen gran demanda en petroquímica. Los catalizadores son óxidos de algún metal que tiene la propiedad de ceder o incorporar oxígeno en su superficie fácilmente.

f) Alquilación. El término alquilación se aplica generalmente a reacciones catalizadas entre el isobutano y varias olefinas ligeras. El producto es un hidrocarburo saturado altamente ramificado que se utiliza para incrementar el índice de octano de la gasolina. La reacción de alquilación involucra la adición de un protón **H⁺**, a un doble enlace de una olefina para formar un ion carbonio. El catalizador debe ser de tipo ácido para favorecer la formación de cationes (ion carbonio) y los más utilizados son el tricloruro de aluminio con ácido clorhídrico, así como el ácido sulfúrico y el ácido fluorhídrico.

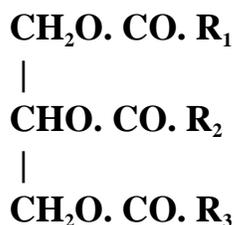
g) *Isomerización*. La isomerización es una parte pequeña pero importante de los procesos de una refinería. El butano se isomeriza a isobutano para luego ser utilizado para la alquilación del isobutileno y otras olefinas. La fracción de 5 y 6 átomos de carbono que viene naturalmente en la gasolina, se isomeriza para dar productos de gran octanaje que después se mezclarán con gasolinas de bajo índice de octano.

El proceso de isomerización del butano fue desarrollado durante la segunda Guerra Mundial. El catalizador utilizado fue AlCl_3 . En la actualidad, se prefiere utilizar un catalizador dual como por ejemplo platino en *zeolitas*. Las dos funciones que tienen lugar son la función ácida (*zeolitas*) y la función hidrogenante-deshidrogenante en el metal.

HIDROGENACIÓN DE GRASAS Y ACEITES

La naturaleza nos proporciona una gran variedad de productos grasos vegetales y animales con valor nutricional. Las aplicaciones de esos productos son muy variadas como por ejemplo en pasteles y galletas, aceites para freír, margarinas, alimentos enlatados, etcétera.

Esos *aceites y grasas vegetales* son mezclas complejas de triésteres de glicerol que pueden ser representados con la fórmula:



Los grupos R_1 , R_2 , R_3 , contienen 15, 17 u ocasionalmente algún número más alto de átomos de carbono.

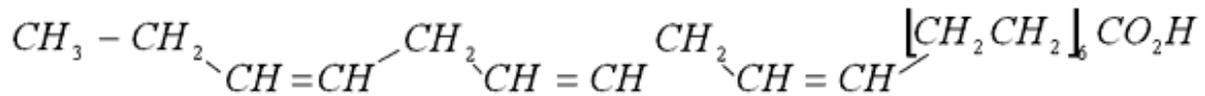
Por desgracia, algunos de los aceites tal como son extraídos no son directamente aplicables para su uso en alimentos. Algunas de las razones son: su falta de sabor, su consistencia inapropiada y un alto contenido de grupos difíciles de digerir. Adicionalmente, debido a su alta concentración de dobles enlaces, los aceites al natural fácilmente se oxidan en el aire produciendo un sabor ácido, o como comúnmente se dice, el aceite se vuelve rancio. Este proceso reduce la vida útil de los aceites, lo cual limita enormemente su aplicación industrial. Después de algunos años, la demanda de un producto sólido barato, sustituto de la mantequilla ha sido notable y actualmente es una parte importante del consumo de aceites (la margarina).

La composición química de un aceite se da normalmente en términos de los ácidos grasos que resultan de una hidrólisis. Por ejemplo:

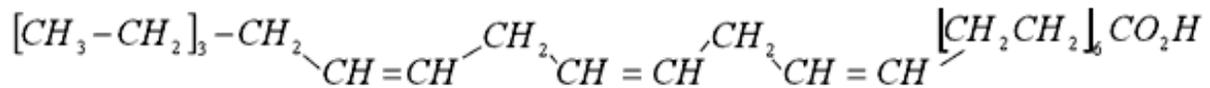


En la siguiente tabla se ilustran ejemplos de ácidos compuestos de una cadena de 18 átomos de carbono $\text{R. CO}_2\text{H}$, donde $\text{R} = 17$

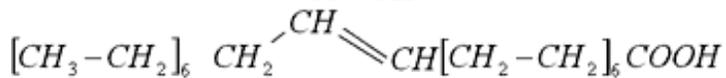
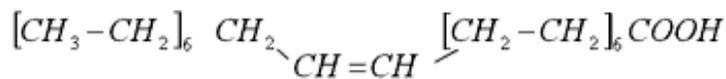
Acido linolénico



Acido linoleico

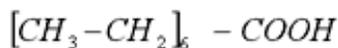


Acido oleico



Acido eláidico

Acido esteárico



De estas fórmulas químicas observamos que el número de dobles enlaces va disminuyendo del ácido linolénico al linoleico, al oleico, etc., hasta llegar al esteárico que está completamente saturado. Adicionalmente hay diferencias entre el ácido oleico (el más importante) y el eláidico debido a la posición de la doble ligadura (posición cis o trans, dependiendo de que los dos carbonos que la comparten estén en el mismo lado o alternados).

Con productos de alto grado de insaturación (dobles enlaces) como los que contiene el ácido linolénico se tiene una oxidación muy rápida (rápidamente se oscurece y se arrancia) por lo que es necesario disminuir su concentración. Con productos que contengan poco grado de insaturación como el esteárico, el punto de fusión es tan alto que se solidifica a temperatura ambiente y por lo tanto será más apropiado para producir margarinas. Sin embargo en la margarina el ácido esteárico no es de fácil digestión y es deseable tener adicionalmente ácido linoleico en alguna proporción ya que se piensa que juega un papel importante en la prevención del colesterol.

Por lo tanto, dependiendo del producto buscado, se debe hacer un ajuste entre los diferentes componentes ácidos de un aceite. El aceite de soya tiene aproximadamente la siguiente composición: ácido linolénico 8%, ácido linoleico 50%, ácido oleico 27%, ácido esteárico 4%, ácido palmítico 10% (este ácido tiene 16 carbonos y está completamente saturado). Para su mejor aprovechamiento se desea disminuir al mínimo la cantidad de linolénico, disminuir un poco la de linoleico, aumentar la de oleico, sin pasar mucho eláidico a esteárico. En términos químicos se desea obtener una hidrogenación parcial controlada de los dobles enlaces (para obtener ácido oleico) sin una excesiva isomerización cis-trans (de oleico a eláidico) y sin excesiva hidrogenación a esteárico). Estas características hacen necesaria la presencia de un catalizador.

La reacción se lleva a cabo utilizando un catalizador de níquel soportado o níquel Raney a temperaturas situadas entre 150 y 200°C y 0.1 a 0.7 MPa de hidrogeno puro. Casi todos los aceites aun cuando son purificados contienen compuestos de azufre que envenenan al catalizador por lo que es necesario cambiarlo frecuentemente. La mayoría de los procesos se llevan a cabo en estático, en autoclaves agitadas. Un hecho notable es que la reacción se efectúa mejor con limitaciones difusionales del hidrógeno. Esto se logra con presiones de hidrógeno bajas, agitación moderada, alta temperatura y alta concentración de catalizador. Esto trae como consecuencia una concentración baja de hidrógeno en la superficie del catalizador y por lo tanto no se produce una hidrogenación excesiva. Como las moléculas de reactivos son muy grandes se desean poros grandes que eviten un proceso limitado por difusión de reactivos o productos.

En muchos casos el níquel es introducido como formiato de níquel disperso en una grasa, el que se descompone dentro del reactor en el momento de la reacción.

CONTAMINACIÓN AMBIENTAL

La utilización de convertidores catalíticos para el *control* de emisión de contaminantes en los escapes de los automóviles es una de las más nuevas aplicaciones de los catalizadores. En la actualidad, en los Estados Unidos de Norteamérica, la mayoría de los autos vienen equipados con un dispositivo catalítico que ha permitido disminuir a niveles bastantes bajos la concentración de los contaminantes más usuales producidos durante la combustión de la gasolina.

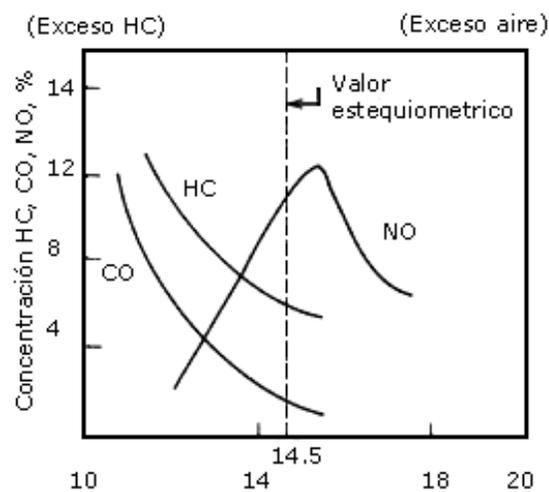


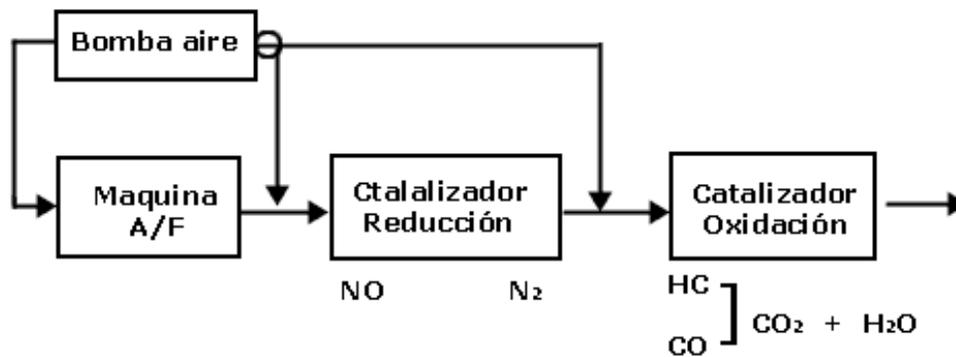
Figura 19. Concentración de contaminantes en función de la relación aire/combustible (A/F).

Los contaminantes usuales provenientes de los escapes de los automóviles son el monóxido de carbono (**CO**), los óxidos de nitrógeno (**NO_x**) y los hidrocarburos (**HC**). La composición de los gases de escape depende de la relación aire/combustible = **A/F** que sea alimentada a la máquina. Cuando no se produce (**NO**), la relación óptima aire/combustible que conduce a la combustión (quemado) completa de los hidrocarburos que componen la gasolina convencional es **A/F = 14.5**. Suponiendo condiciones ricas en combustible, es decir, **<14**, la composición de un gas de escape de automóvil podría ser por ejemplo **3% CO, 1% H₂, HC 1%, O₂ 1%, CO₂ y H₂O 10%**, compuestos de plomo, azufre y halógenos. Cuando la relación aire/combustible pasa de condiciones ricas en combustible a condiciones ricas en oxígeno (aire), la composición varía como se muestra en la figura 19. A medida que aumenta la cantidad de oxígeno, los productos que no sufrieron una combustión completa disminuyen y la concentración de (**NO**) pasa por un máximo después del valor estequiométrico **p = 14.5**. La eliminación completa de productos no quemados, **HC** y **CO**, y de **NO** es imposible por lo que se han fijado normas en los Estados Unidos para los límites de emisiones permitidas.

En la tabla siguiente se muestran las concentraciones en gramos por milla y la evolución de datos estándares:

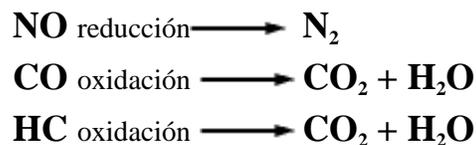
| | Emisores g / milla | | |
|---------------------------|--------------------|-------|-----------------|
| | HC | CO | NO _x |
| 1968 | 17.0 | 125.0 | 6.0 |
| 1978 | 01.5 | 015.0 | 3.1 |
| Actualmente en California | 00.9 | 009.0 | 2.0 |

Básicamente se requieren *dos catalizadores* diferentes para la purificación de los gases de emisión; uno para el control de (**CO**) y (**HC**), es decir, un catalizador de oxidación trabajando en condiciones de exceso de oxígeno; y otro para la remoción de (**NO_x**) que será un catalizador de *reducción* trabajando en atmósfera rica en combustible. El diagrama del convertidor catalítico dual se muestra a continuación. Este fue el diseño utilizado en los inicios de la aplicación del convertidor catalítico (1969):

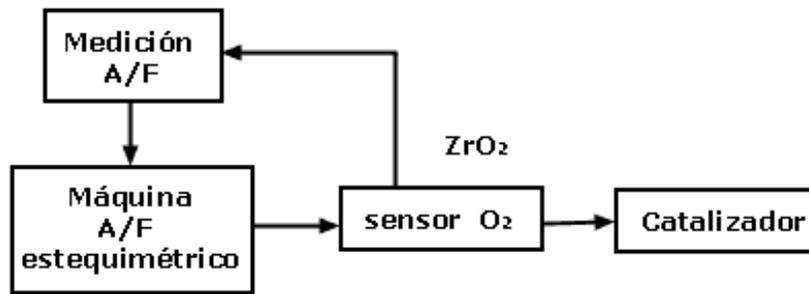


Dos catalizadores diferentes son utilizados en serie: para la oxidación los catalizadores son metales de transición como **Pt** (platino) y **Pd** (paladio), para la reducción **Rh** (rodio) y **Ru** (Rutenio). La cantidad de estos metales en el catalizador varía de 0.03 a 0.16 onzas/automóvil.

Este tipo de convertidor dio lugar a diferentes problemas por lo que se diseñó un convertidor catalítico único (tres funciones catalíticas en un solo catalizador). Las tres reacciones que se llevan a cabo son:



La única restricción para el uso de este catalizador es que trabaja en una región de la relación aire/combustible muy estrecha y cercana a la relación estequiométrica $A/F = 14.5$. Se trata de un catalizador compuesto, los más populares son: *Pt - Rh* y *Pt - Pd - Rh*. El diagrama ahora es el siguiente:



La restricción de operación hace necesaria la presencia de un sensor de O_2 que permite ajustar continuamente la mezcla aire/gasolina y mantener el valor muy cercano al estequiométrico.

Existen varias formas físicas del convertidor catalítico que se encuentra localizado en el escape del automóvil. Sin embargo las más usuales incluyen pellets (pequeñas bolitas) y monolitos de cerámica que sirven como soporte de las partículas metálicas que funcionan como catalizador.

El problema del control de emisión de contaminantes producidos por los escapes de los automóviles se ha visto resuelto mediante el uso de los convertidores catalíticos, sin embargo es necesario hacer resaltar las restricciones más importantes que limitan el uso de tales dispositivos.

Como se dijo anteriormente, la máquina debe trabajar con una relación aire/combustible muy cercana al valor estequiométrico de $A/F = 14.5$; en la ciudad de México, por ejemplo, situada a una altitud de 2 400 m; la atmósfera es pobre en oxígeno lo que hace crítico este problema. Modificaciones en la ingeniería automotriz son por tanto necesarias. Por otra parte es absolutamente indispensable que la gasolina utilizada esté *libre de plomo*,⁶

ya que éste es un veneno para el catalizador y limita la vida activa del mismo. Finalmente en las condiciones actuales el límite de uso de un convertidor catalítico rebasa con facilidad las 50 000 millas de utilización.

Actualmente en la ciudad de México y dadas las condiciones geográficas de la misma no se puede pensar en un catalizador que pueda resolver por completo el problema de la contaminación ambiental. Sin embargo, es posible desarrollar un catalizador que permita abatir la concentración de uno de los contaminantes más críticos, como es el NO_x .



[Nota 5] 

5 El índice de octano representa el poder detonante de una mezcla de carburantes comparada con el isoctano al que se le asigna un valor de 100. Las gasolinas para aviones tienen un índice de octano superior a 100 y la gasolina Nova de 82.

Inicio |

[Nota 6] [←]

6 Una gasolina libre de plomo es posible obtenerla adicionando en su lugar ciertos *aditivos*. Las sustancias denominadas aditivos cumplen la misma función antidetonante del tetraetilo de plomo.

Inicio

LECTURAS RECOMENDADAS

CATÁLISIS

Thomas, J., Thomas, N.J. *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*. Academic Press, Londres, 1967.

Linarte, R., y Blanco, J. *Catálisis*, México, Trillas, 1976.

Clark, A., *The Theory of Adsorption and Catalysis*. Academic Press, 1970.

Thomson, S. J. y Webb G., *Heterogeneous Catalysis*. J. Willey, 1963.

Miguel J., Hernández Luna, M., Herce, J.L., *Bases para la preparación y empleo de catalizadores sólidos*. UNAM, 1983.

Germain, J. E. *La Catalyse Heterogene*. Dunod, París, 1959.

Claudiel, B. *La Catalyse au Laboratoire et dans l'industrie*. Masson, 1967.

Frost, A., Pearson, R. *Kinetic and Mechanism*. Ed. G. Wiley, 1961.

Wilkinson, F., *Chemical Kinetics and Reaction Mechanism*. Ed. Van Nostrand 1981.



COLOFÓN

Este libro se terminó de imprimir y encuadernar en el mes de julio de 1997 en los talleres de Impresora y Encuadernadora Progreso, S.A. (IEPSA), calzada de San Lorenzo 244, 09830 México, D.F.

se tiraron 2 000 ejemplares

La Ciencia para todos

es una colección coordinada editorialmente

por *Marco Antonio Pulido*

y *María del Carmen Farías.*



Los alquimistas medievales descubrieron que la presencia de algunos elementos extraños en una mezcla hacía posible la obtención de productos diferentes a los iniciales. Desconociendo la naturaleza del fenómeno, imaginaron la existencia de una sustancia que transformara los metales como el plomo y el hierro en oro, y a encontrarla consagraron vanamente sus esfuerzos. Siglos después, la acumulación de experiencias y observaciones llevó, en 1836, a Berzelius a conjuntar todos estos fenómenos en una sola definición, y acuñó las voces "fuerza catalítica" y "catálisis".

En una forma imaginaria, los catalizadores pueden compararse con la piedra filosofal de los alquimistas, ya que permiten transformar sustancias no en oro, sino en una serie de materiales valiosos de uso cotidiano. Si una reacción química se lleva a cabo lentamente puede ser acelerada utilizando un catalizador. Cuál es el catalizador más adecuado, en qué forma y en qué condiciones debe operar en una reacción es materia de un conjunto de conocimientos que por mucho tiempo estuvieron basados en el empirismo y que sólo recientemente han sido reconocidos como ciencia: la catálisis. "Nuestro objetivo en este libro —dicen los autores— es describir los principios de la acción catalítica y, para hacerlo más ilustrativo, mostrar su injerencia en la vida cotidiana."

En nuestro siglo, la fuerza primaria que ha permitido el desarrollo tecnológico ha sido la energía proveniente del petróleo, del que derivan, además, una cantidad considerable de productos de uso masivo: combustible, fibras sintéticas, detergentes, plásticos, productos químicos, etcétera. Esto ha sido posible "en un noventa por ciento" gracias a los catalizadores. En la actualidad una de las más recientes aplicaciones de los catalizadores es como coadyuvante en el control de la contaminación de nuestro medio ambiente. Los convertidores catalíticos en los escapes de los automóviles para disminuir la contaminación atmosférica son un ejemplo de ello. Sirva esto de muestra para comprender los alcances ilimitados de este libro.

Sergio Fuentes obtuvo su licenciatura como ingeniero químico petrolero en la ESIQUIE, del Instituto Politécnico Nacional y se doctoró en la Universidad Claude Bernard, de Lyon, Francia. Gabriela Díaz es licenciada en química por la Universidad Autónoma de Puebla y doctora en ciencias por la Universidad Louis Pasteur, de Estrasburgo, Francia. Los doctores Fuentes y Díaz son miembros del SNI y se desempeñan como investigadores titulares del Instituto de Física de la UNAM. Sus líneas de investigación incluyen el estudio de la estructura, reactividad y caracterización de catalizadores de metales soportados, óxidos y sulfuros.

