

# TEMA 6. CATALIZADORES SÓLIDOS

# INTRODUCCIÓN

Gran importancia de la catálisis (homogénea y heterogénea) en la práctica industrial

60% de los productos químicos se sintetizan por procesos catalíticos

70% de los procesos químicos de fabricación son catalíticos

Más del 99% de la producción mundial de gasolina ocurre a través del craqueo catalítico de fracciones del petróleo y de otras reacciones catalíticas

Más del 90% de los procesos industriales nuevos son catalíticos

## CARACTERÍSTICAS DE LAS REACCIONES CATALÍTICAS HETEROGÉNEAS

- Muy importantes desde el punto de vista industrial
- El catalizador es un sólido y los reactivos gases y/o líquidos
- Ocurren en sistemas de reacciones polifásicos
- La reacción se produce en la interfase
- La estructura y composición superficial de los sólidos adquiere una vital importancia para su actuación como catalizadores

# INTRODUCCIÓN

## IMPORTANCIA DE LOS PROCESOS CATALÍTICOS HETEROGÉNEOS A NIVEL INDUSTRIAL

REACTIVOS	PRODUCTO	CATALIZADOR TÍPICO
Crudo de petróleo	Combustibles	Pt/sílice-alúmina, Pt/alúmina, metal/zeolita
SO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Ácido sulfúrico	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	Amoníaco	Fe
NH <sub>3</sub> , O <sub>2</sub>	Ácido nítrico	Pt-Rh
CO, H <sub>2</sub>	Metanol	Cu-ZnO
CO, H <sub>2</sub>	Combustibles líquidos	Fe-Co
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Polietileno	Ag
CH <sub>3</sub> OH, O <sub>2</sub>	Formaldehído	Fe-Mo
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , NH <sub>3</sub> , O <sub>2</sub>	Acrilonitrilo	Bi-Mo
o-Xileno, O <sub>2</sub>	Anhídrido ftálico	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
n-Butano, O <sub>2</sub>	Anhídrido maleico	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Gases de escape de motores en automoción NO <sub>x</sub> , CO, hidrocarburos	Gases depurados CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub>	Pt-Rh-Pd/alúmina

# INTRODUCCIÓN

## COMPARACIÓN ENTRE PROCESOS DE CATÁLISIS HOMOGÉNEA Y PROCESOS DE CATÁLISIS HETEROGÉNEA

### PROCESOS DE CATÁLISIS HOMOGÉNEA (FASE LIQUIDA)

- **Baja actividad**, dado que el número de centros activos por unidad de volumen de reactor es relativamente bajo
- Operación a **temperaturas medias** para preservar la función del catalizador
- **Dificultades en la separación del catalizador** del medio de reacción (misma fase)

### PROCESOS DE CATÁLISIS HETEROGÉNEA

- **Elevada actividad**, ya que el número de centros activos que puede exponerse a los reactivos por unidad de volumen de reactor es más elevado
- **Temperatura de operación no está limitada** por las características del disolvente, lo que permite incrementar la velocidad de reacción
- **Facilidad de separación de productos y catalizador** ya que las fases son diferentes

# INTRODUCCIÓN

## EJEMPLO DE UNA REACCIÓN HETEROGÉNEA CATALÍTICA

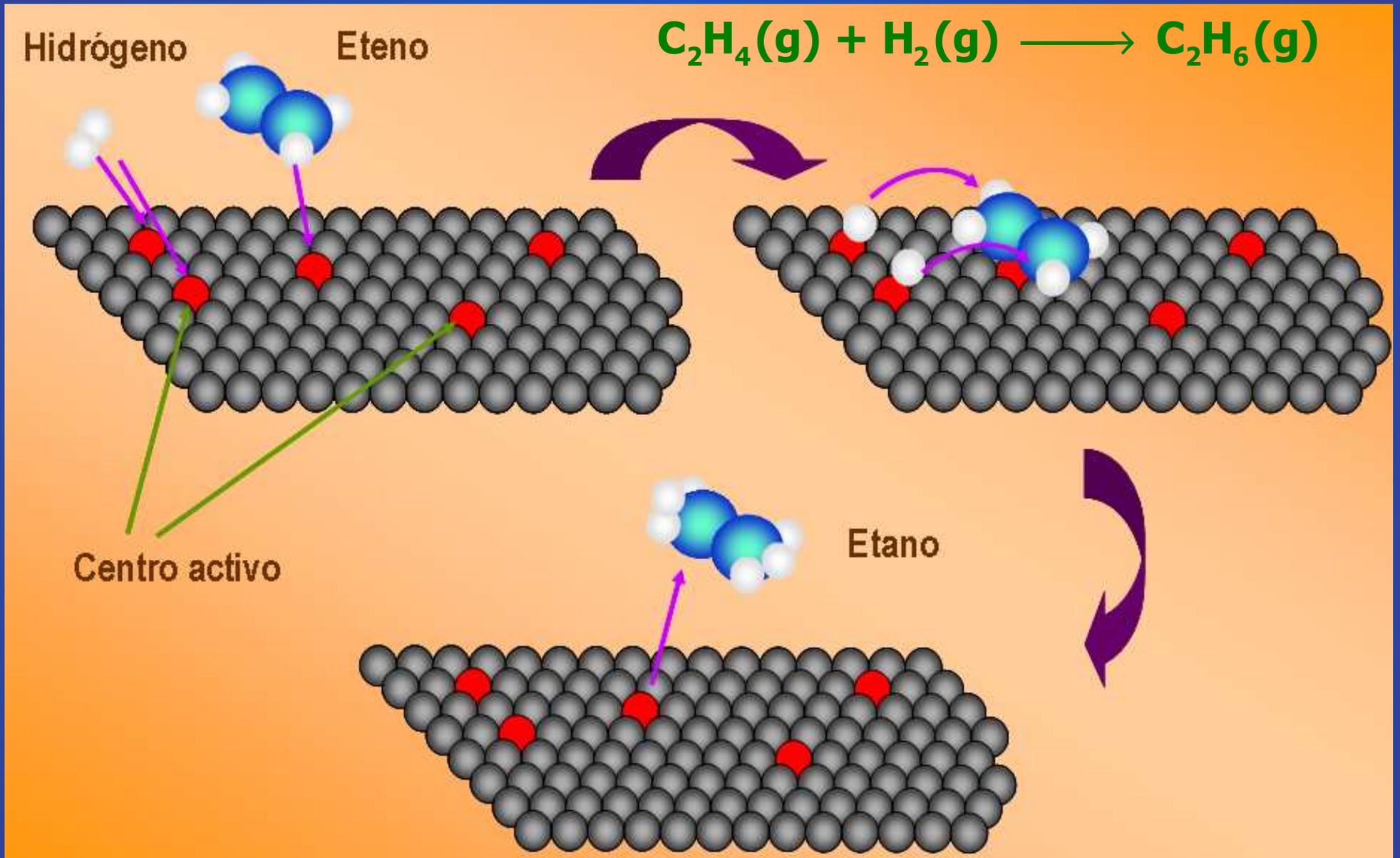


Oxidación de CO a CO<sub>2</sub>  
sobre un catalizador  
Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- **Importancia de los procesos de adsorción y desorción** de las especies sobre los centros activos, y de la cinética de estas etapas
- El número de moléculas de reactivo convertidas a productos en un intervalo de tiempo (**velocidad de reacción**) **depende del número de centros activos disponibles**
- Debe **maximizarse el número de centros activos accesibles** a los reactivos mediante la dispersión de las especies activas (cristalitos de pequeño tamaño sobre un soporte con una elevada superficie específica)

# INTRODUCCIÓN

## EJEMPLO DE UNA REACCIÓN HETEROGÉNEA CATALÍTICA



# LOS MATERIALES CATALÍTICOS

## CATALIZADORES SOPORTADOS

Un catalizador sólido (soportado) suele estar conformado por **3 componentes**

Una fase activa  
Un promotor  
Un portador o soporte

COMPONENTE	TIPO DE MATERIAL	EJEMPLOS
Fase activa	Metales	Nobles (Pt, Pd); básicos (Fe, Ni)
	Óxidos metálicos	De metales de transición ( $\text{MoO}_2$ , $\text{CuO}$ )
	Sulfuros metálicos	De metales de transición ( $\text{MoS}_2$ , $\text{Ni}_3\text{S}_2$ )
Promotor		
Textural	Óxidos metálicos	De transición y del grupo IIIA ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{MgO}$ , $\text{BaO}$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ )
Químico	Óxidos metálicos	De alcalinos o alcalinotérreos ( $\text{K}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2\text{O}$ )
Soporte	Óxidos metálicos o carbones estables y de elevada superficie específica	Óxidos metálicos del grupo IIIA, de alcalinotérreos y de metales de transición ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{MgO}$ ), zeolitas (silicoaluminatos) y carbón activo

# LOS MATERIALES CATALÍTICOS

## SOPORTE

- Su función es facilitar la dispersión y estabilidad de la fase catalítica activa
- Debe tener una elevada área superficial, una adecuada distribución de tamaños de poro y una buena estabilidad térmica
- La alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es el soporte comercial más empleado

SOPORTE	SUPERFICIE ESPECÍFICA, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	VOLUMEN DE POROS, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	TAMAÑO DE POROS, nm
Kieselguhr	4,2	1,14	2.200
Alúmina	100-300	0,4-0,5	6-40
Sílice	200-600	0,4	3-20
Zeolitas	500-1000	0,5-0,8	0,4-1,8
Carbón activo	500-1500	0,6-0,8	0,6-2

# LOS MATERIALES CATALÍTICOS

## PROMOTOR

- Modifican las propiedades del soporte o de la fase activa
- No son imprescindibles en la formulación del catalizador

Los promotores pueden clasificarse en **dos grandes grupos**:

### Texturales

Facilitan la **preparación de las fases catalíticas dispersas** y permiten **mantener el estado altamente disperso** en las condiciones de reacción (BaO, MgO)

Incrementan la **estabilidad térmica** (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>)

### Químicos

Mejoran la **actividad y selectividad de la fase catalítica** (K<sub>2</sub>O)

# LOS MATERIALES CATALÍTICOS

## FASE ACTIVA

- Su función es catalizar una determinada reacción química
- Las fases activas pueden ser metales, óxidos metálicos, sulfuros metálicos o carburos metálicos

	Tipo de fase activa	Reacciones catalizadas
Metales	Fe, Co, Ni, Cu, Rh, Ru, Pd, Ir, Pt, Au	Hidrogenación, reformado, deshidrogenación, síntesis, oxidación
Óxidos	V, Mn, Fe, Cu, Mo, W, tierras raras, Al, Si, Sn, Pb, Bi	Oxidación de hidrocarburos y CO, craqueo, isomerización, alquilación, síntesis de metanol
Sulfuros	Co, Mo, W, Ni	Hidrosulfuración, hidrosulfuración, hidrosulfuración, hidrosulfuración
Carburos	Fe, Mo, W	Hidrogenación, síntesis de Fischer-Tropsch

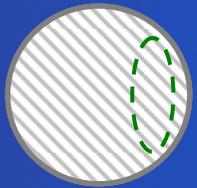
**CENTRO  
ACTIVO**



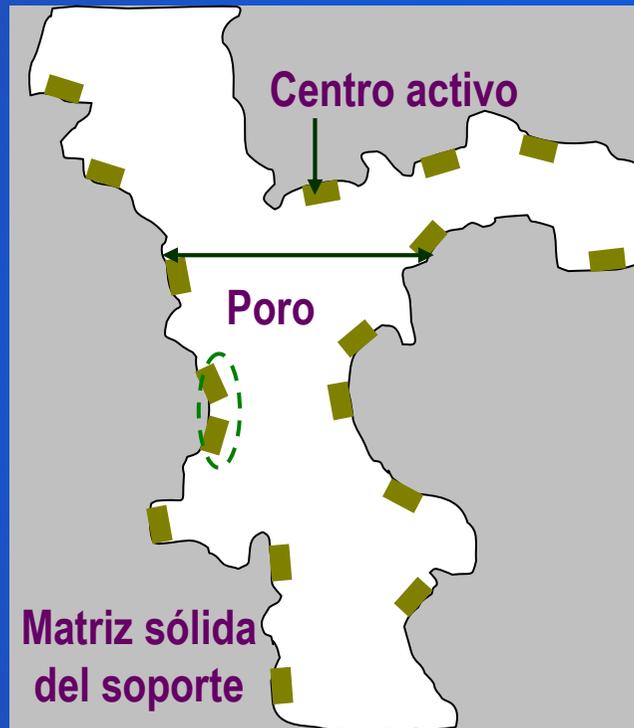
Punto en la superficie del catalizador que puede formar enlaces químicos fuertes con un átomo o molécula (**quimisorción**)

# LOS MATERIALES CATALÍTICOS

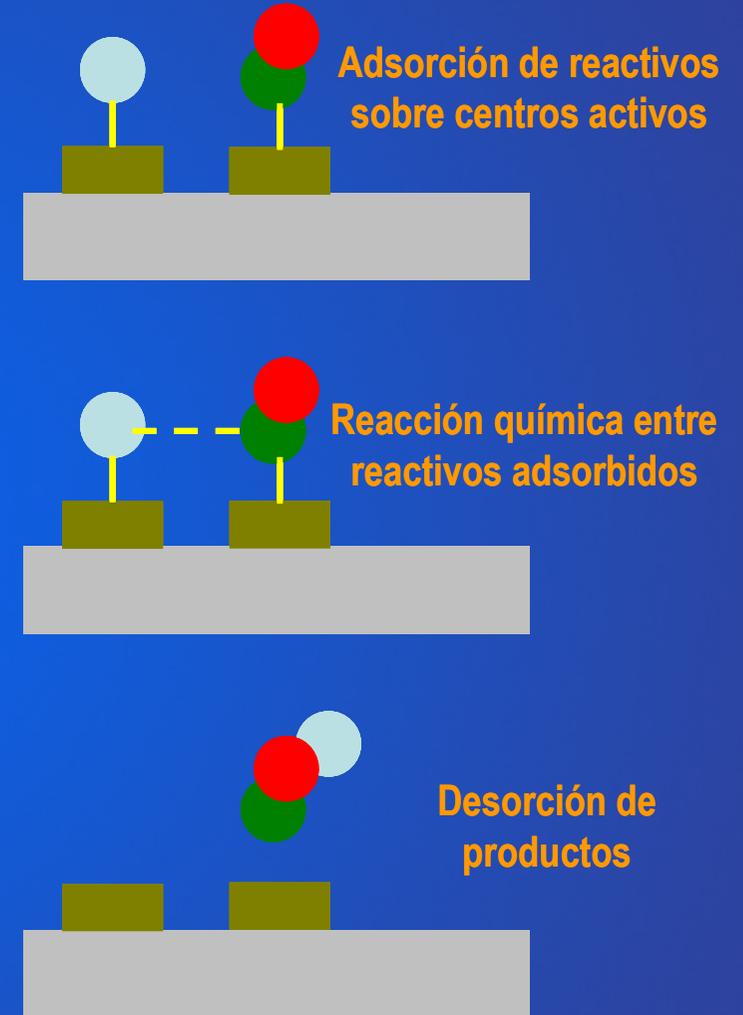
Partícula catalizador soportado



Poros de catalizador soportado



Mecanismo de reacción sobre catalizador soportado



mm  
(partícula)

Varias decenas de nm  
(poros)

1-10 nm o menores  
(centro activo)

# LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES SÓLIDOS

El diseño de un catalizador es una optimización de:

PROPIEDADES FÍSICAS  
PROPIEDADES QUÍMICAS  
PROPIEDADES CATALÍTICAS

## PROPIEDADES CATALÍTICAS

Actividad  
Selectividad  
Estabilidad

TRIÁNGULO DE DISEÑO DE UN CATALIZADOR SÓLIDO



# LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES SÓLIDOS

## PROPIEDADES FÍSICAS

### RESISTENCIA MECÁNICA DE LA PARTÍCULA ( $\text{kg cm}^{-2}$ )

Es la fuerza necesaria para romper una partícula en la dirección axial o radial

### ATRICIÓN

Pérdida porcentual de materia debida a la fricción entre las partículas

### TAMAÑO DE PARTÍCULA (mm)

Es el diámetro y/o longitud de las pastillas del catalizador

# LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES SÓLIDOS

## PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS

### DENSIDAD ( $\text{kg m}^{-3}$ )

**Densidad del sólido o verdadera:** relación entre la masa y el volumen correspondiente sólo al sólido

**Densidad de partícula o aparente:** relación entre la masa y el volumen correspondiente a la partícula (incluyendo los poros)

**Densidad del lecho o empaquetada:** relación entre la masa y el volumen correspondiente a las partícula empaquetadas en un lecho catalítico

### TAMAÑO DE LOS POROS (nm)

Macroporos ( $d_p > 50 \text{ nm}$ )

Mesoporos ( $d_p = 3-50 \text{ nm}$ )

Microporos ( $d_p < 3 \text{ nm}$ )

# LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES SÓLIDOS

## PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS

### SUPERFICIE ESPECÍFICA ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )

Es la superficie total (incluida la del interior de los poros) comprendida en un gramo de sólido

Superficie microporosa

Superficie meso-macroporosa

### VOLUMEN DE POROS ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )

Es el volumen de los poros comprendidos en un gramo de catalizador sólido

Volumen de macroporos

Volumen de mesoporos

Volumen de microporos

# LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES SÓLIDOS

## PROPIEDADES QUÍMICAS

### COMPOSICIÓN

Porcentaje en peso de los diferentes elementos en el catalizador

### CONCENTRACIÓN DE CENTROS ACTIVOS

Número de centros activos por gramo de catalizador

Superficie cubierta de centros activos por gramo de sólido

La concentración de centros activos es función de la carga metálica de fase activa y de su dispersión o fracción expuesta a los reactivos

$$D_m = \frac{N_s}{N_T}$$

$N_s$  → número de átomos o moléculas superficiales

$N_T$  → número total de átomos o moléculas de la fase catalíticamente activa

La dispersión puede variar entre 0 y 1, y es inversamente proporcional al tamaño del cristalito

# LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES SÓLIDOS

## PROPIEDADES QUÍMICAS

### ACIDEZ

**Centros Brønsted:** capacidad para dar protones

**Centros Lewis:** capacidad para capturar electrones

La acidez juega un papel importante en numerosos procesos catalíticos (craqueo, isomerización, polimerización)

### ESTADO DE OXIDACIÓN

Estado químico o de valencia de las especies activas

### ESTRUCTURA QUÍMICA

Agrupamiento geométrico de los átomos, agrupamiento y propiedades de los electrones, y enlaces característicos de los átomos

# LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES SÓLIDOS

## PROPIEDADES CATALÍTICAS

Son la **actividad**, **selectividad** y **estabilidad** del catalizador

Son **propiedades dinámicas** ya que suelen modificarse con el tiempo de uso del catalizador

### ACTIVIDAD

**Conversión**

**Velocidad de reacción**

Moles convertidos/unidad de tiempo referida a diferentes bases (volumen de reactor, masa de catalizador, área superficial del catalizador,...)

**Frecuencia o número de rotación**

Es el número de moléculas convertidas o producidas por centro activo catalítico y por segundo

# LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES SÓLIDOS

## PROPIEDADES CATALÍTICAS

### SELECTIVIDAD

Propiedad que permite modificar solamente la velocidad de una reacción determinada, no afectando a las demás  
Se evalúa como la cantidad o velocidad de producción de uno de los productos con relación al total de productos

### ESTABILIDAD

Pérdida de actividad en unas determinadas condiciones de reacción debido a la disminución del número de centros activos disponibles (fenómenos de desactivación)

Los fenómenos de desactivación se agrupan en estos tipos generales:

Envejecimiento ("aging")

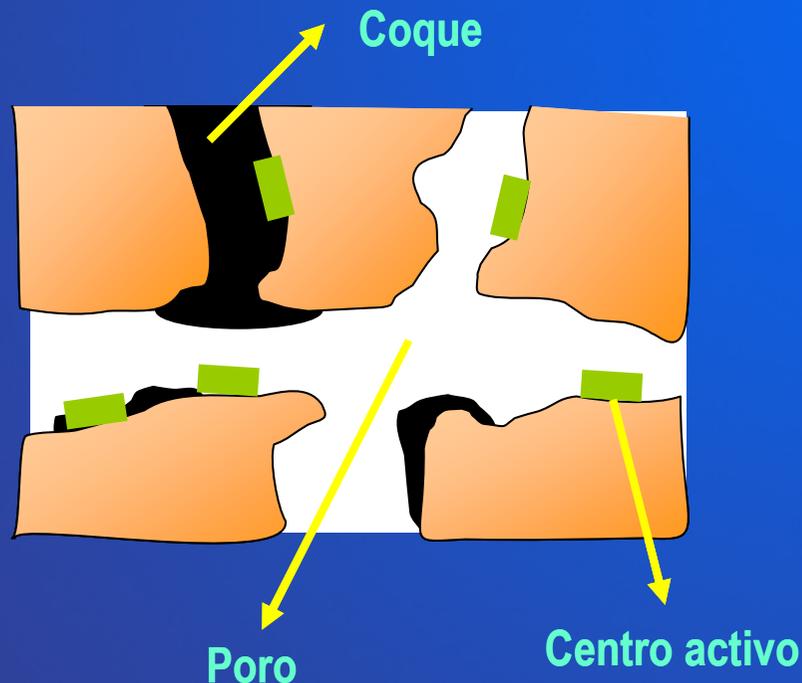
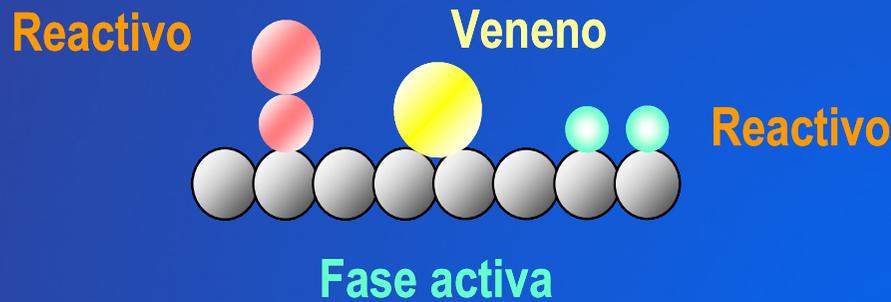
Sinterización de las fases activas ("sintering")

Envenenamiento ("poisoning")      Ensuciamiento ("fouling")

Pérdida (volatilización) de las fases activas

# LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES SÓLIDOS

## FENÓMENOS DE DESACTIVACIÓN



### ENVENENAMIENTO

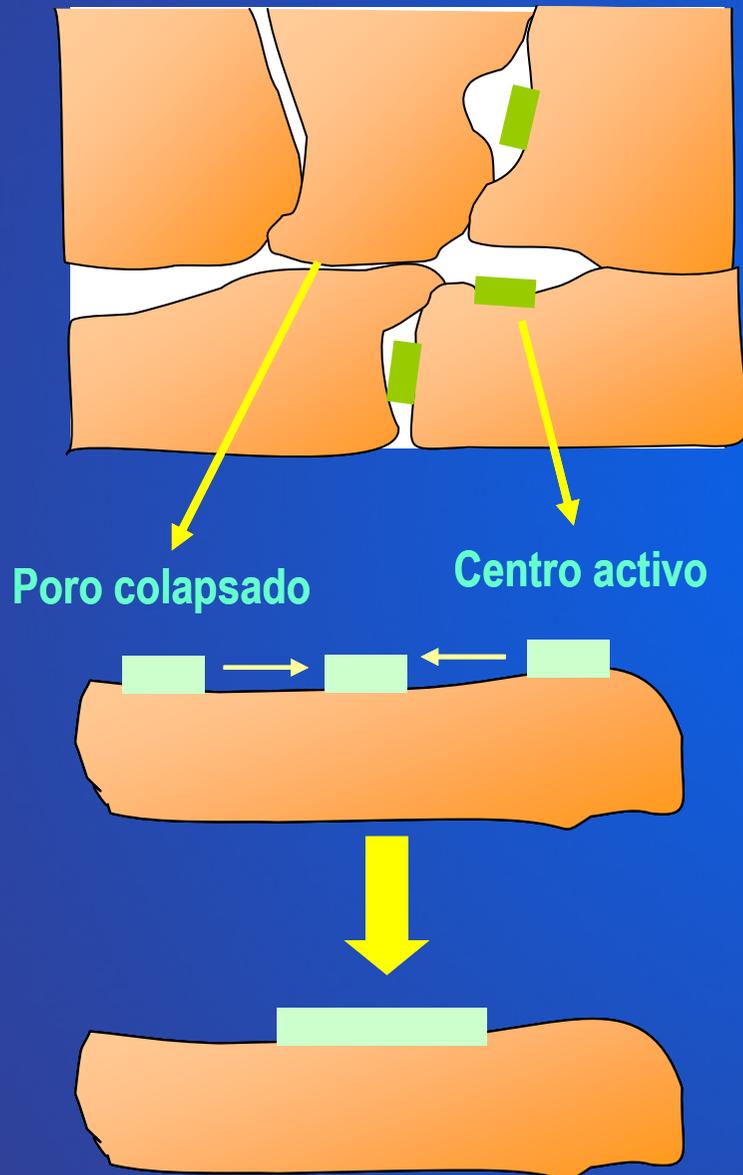
La desactivación por este mecanismo cuando ciertas moléculas presentes en el medio de reacción (venenos) se quimisorben irreversiblemente sobre los centros activos, disminuyendo el número de éstos disponibles para la reacción principal

### ENSUCIAMIENTO

La desactivación por ensuciamiento se debe al depósito de residuos carbonosos que quedan retenidos fuertemente en la superficie del catalizador, bloqueando parte de los centros activos (quedan depositados sobre los centros o bien taponan el acceso a los poros sobre los que los centros están fijados)

# LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES SÓLIDOS

## FENÓMENOS DE DESACTIVACIÓN



### ENVEJECIMIENTO

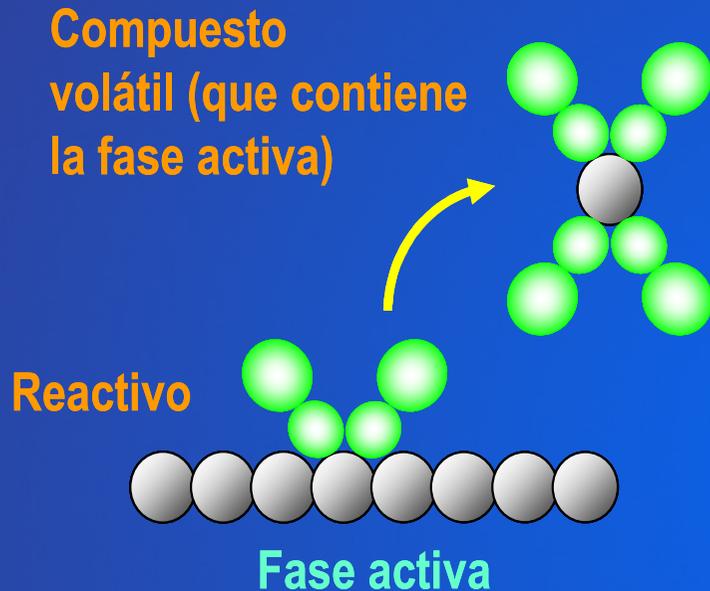
La desactivación por envejecimiento se debe a procesos de degradación de la estructura del catalizador en las condiciones de reacción (reducción de la superficie específica por estrechamiento o cierre de poros), que reduce el número de centros activos accesibles del catalizador

### SINTERIZACIÓN

La desactivación por sinterización se debe al crecimiento o aglomeración de los cristales metálicos (centros activos) durante la reacción

# LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES SÓLIDOS

## FENÓMENOS DE DESACTIVACIÓN



### PÉRDIDA DE LA FASE ACTIVA POR VOLATILIZACIÓN

Se debe a la pérdida de centros activos del catalizador sólido debido a su transformación, por reacción química, en especies volátiles (en fase gas)

Los fenómenos de desactivación tienen como causas principales:

Temperatura elevada (envejecimiento y sinterización)

Empleo de reactivos ricos en carbono (ensuciamiento)

Presencia de impurezas que actúen como venenos

(envenenamiento) y/o que interaccionen fuertemente con los centros activos provocando la formación de especies volátiles (pérdida de fase activa por volatilización)

# PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS

La preparación de catalizadores soportados consiste en:

Preparación del soporte  
Incorporación de la fase activa

## PREPARACIÓN DE SOPORTES

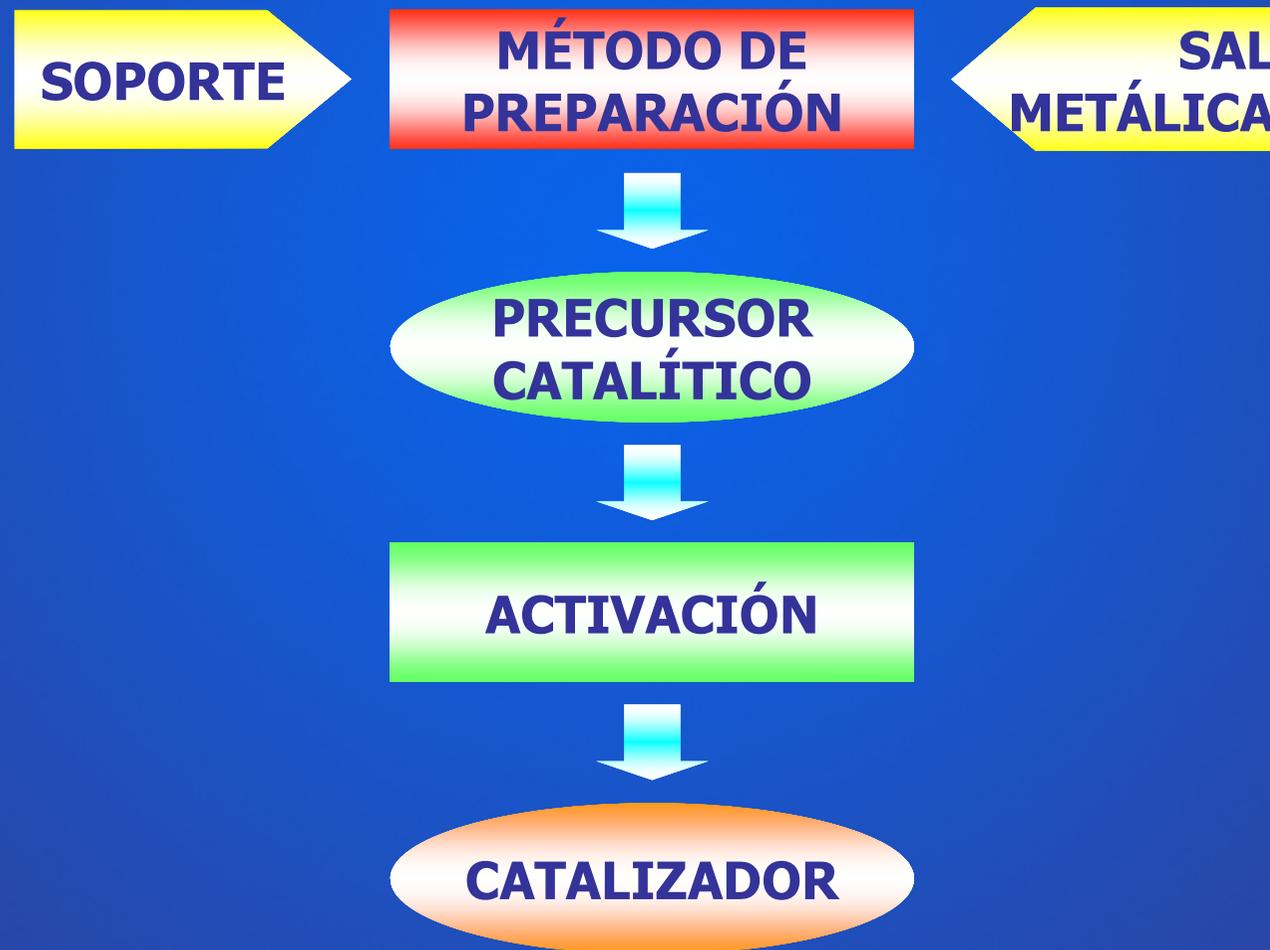
La preparación de soportes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) generalmente se realiza por precipitación controlada



# PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS

## INCORPORACIÓN DE LA FASE ACTIVA

- La incorporación de los metales sobre un determinado soporte mediante un método de preparación (**precursor catalítico**)
- La transformación de la fase metálica en fase activa catalítica mediante un proceso de activación (**catalizador soportado**)



# PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS

## MÉTODOS DE PREPARACIÓN

### PRECIPITACIÓN-DEPOSICIÓN

Consiste en depositar un hidróxido mediante la precipitación de una sal soluble del metal sobre el soporte  
La precipitación se realiza principalmente por modificación del pH de la disolución

### IMPREGNACIÓN

Es el método más empleado debido a su sencillez  
Consiste en añadir el soporte a una disolución, con el contenido de fase activa deseado, y eliminar el disolvente por evaporación

# PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS

## ACTIVACIÓN

Consiste en la obtención de la fase activa

Si la fase activa es un óxido metálico:

Secado: eliminación de agua

Calcinación en aire a alta temperatura: obtención del óxido metálico

Si la fase activa es un metal:

Secado: eliminación de agua

Calcinación en aire a alta temperatura: obtención del óxido metálico

Reducción en hidrógeno a alta temperatura: obtención del metal (reducido)

# TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS

## ESTRUCTURA FÍSICA

FISORCIÓN DE A BAJA TEMPERATURA  
DIFRACCIÓN DE RAYOS X

## ESTRUCTURA QUÍMICA

QUIMISORCIÓN ESTÁTICA

## OTRAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA  
ESPECTROSCOPIA INFRARROJA  
RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR  
ESPECTROSCOPIA RAMAN  
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO  
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN  
ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO  
DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA  
REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA  
REACCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

# TEMA 6. CATALIZADORES SÓLIDOS