

THE UNIVERSITY OF LIVERPOOL. DEPARTMENT OF CHEMISTRY

CATALYSIS

SUMMARY

1. INTRODUCTION
2. WHAT IS CATALYSIS
3. WHAT IS A CATALYST
4. EXAMPLES OF LARGE SCALE CATALYTIC PROCESSES
5. CATALYSIS FOR ENVIRONMENTAL PROTECTION

WHAT IS CATALYSIS?

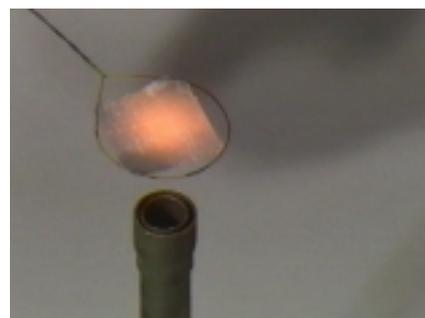
DEMONSTRATED BY
DAVY/FARADAY
THE DAVY LAMP



CATALYSIS USED FOR HUMAN
SAFETY

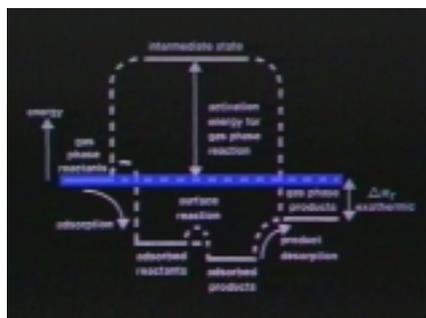
1. INTRODUCCIÓN. La catálisis es un fenómeno muy importante en nuestra vida diaria. Su uso permite producir muchos de los materiales que nos rodean: plásticos, fibras, alimentos. También la calidad del aire que respiramos puede alterarse mediante la catálisis. Económicamente es muy importante, pues es la base de la industria química, en donde las importaciones y exportaciones producen grandes beneficios económicos.

2. ¿QUÉ ES LA CATÁLISIS?. En 1812, Davy y Faraday mostraron que algunos tipos de metales podían quemar catalíticamente algunos hidrocarburos para dar CO_2 y H_2O . En el siguiente experimento se emplea un catalizador consistente en una malla de platino que quema catalíticamente el gas de un mechero Bunsen después de apagar la llama.



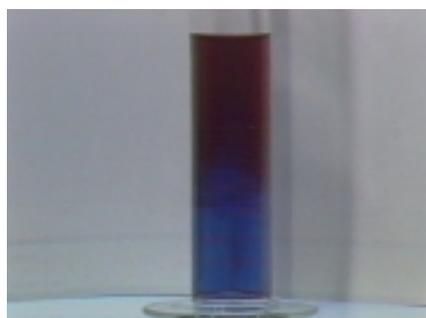
Tiene una aplicación en la seguridad de las minas de carbón:

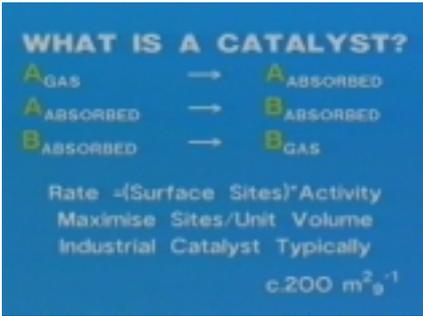
la malla que rodea la llama en una lámpara Davy se calienta y produce la combustión catalítica del gas exterior, que llega a la zona de la llama en forma de gases inertes, con lo que se evita la propagación de la llama al exterior. No obstante, debe recordarse que el efecto principal es la rotura de las cadenas en el mecanismo de propagación de la reacción de combustión del metano.



En el siguiente esquema energético se muestra el contraste entre la energía requerida para la reacción anterior en fase gaseosa y para la reacción catalítica. La reacción es exotérmica y esto no depende del efecto del catalizador. Lo que sí depende es la cinética: la barrera energética se ve reducida debido a la adsorción del gas que conduce a un camino mucho menos energético para la reacción.

Éste es un ejemplo de catálisis heterogénea. Vamos a ver ahora un ejemplo de catálisis homogénea: se trata de la reacción en disolución acuosa en la que el ácido malónico es oxidado por iones bromuro en presencia de iones de cerio, que actúa como catalizador. El indicador vira de rojo oscuro a azul claro, mostrando el cambio del estado iónico del cerio y de la acidez de la disolución.



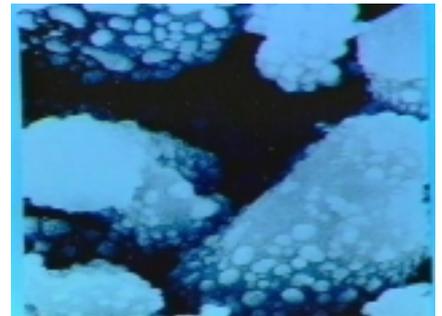
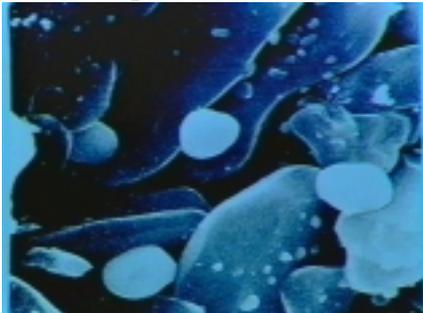


3. ¿QUÉ ES UN CATALIZADOR?. Es un material que puede convertir una molécula en fase gaseosa A en una molécula producto también en fase gaseosa B y esto lo consigue absorbiendo la molécula, rompiendo sus enlaces y rehaciendo una nueva molécula B que finalmente se desorbe hacia la fase gaseosa. La velocidad de reacción es proporcional al número total de centros activos superficiales y a la actividad de cada uno de ellos. El objetivo industrial es maximizar el número de centros por unidad de volumen.



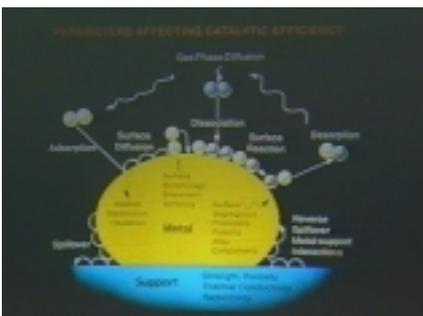
Como ejemplos pueden verse un catalizador en forma de pellets para la oxidación selectiva en fase gaseosa y otro catalizador en forma de gránulos para la síntesis industrial del amoníaco. Estos materiales tienen una elevada área superficial, típicamente del orden de 200 m²/g. La razón por la que estos materiales tienen un área tan grande es porque son muy porosos y dentro de esos poros están las zonas activas del catalizador, normalmente pequeñas partículas de metales. El gas entra en la estructura del sólido a través de los poros (absorción), depositándose sobre las zonas activas (adsorción).

En una microfotografía electrónica se ven unos grandes bloques de alúmina que sirven de soporte para los centros activos del catalizador metálico (plata en este caso) de tamaño igual a 1µm, a la vez que impiden que éstos se sintericen.

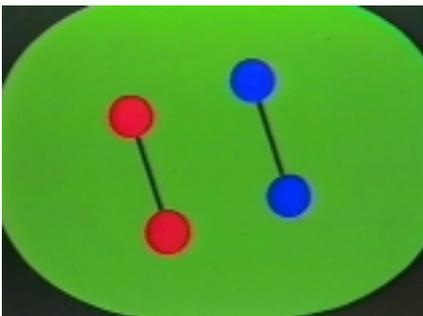


En la siguiente imagen esa sinterización se ha llegado a producir, probablemente después de un largo período de tiempo en un reactor, reduciéndose notablemente la superficie activa.

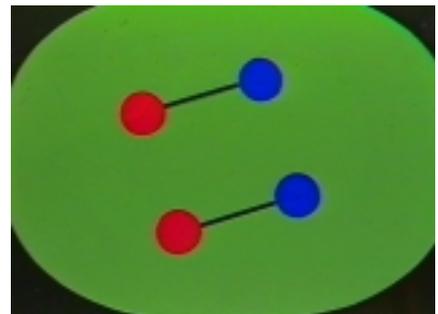
La propia naturaleza de la superficie del catalizador es muy importante para determinar su actividad. En la siguiente imagen se ve la superficie esquemática de una de esas partículas.



Inicialmente se produce la difusión molecular del gas y la adsorción sobre la superficie de la partícula del metal. Puede presentarse otra molécula diferente que se puede disociar en átomos. El siguiente paso es la reacción superficial para producir una nueva molécula que se desorbe y se difunde hacia la fase gaseosa del reactor.



La reacción superficial impone el límite en la velocidad de la reacción catalítica. La naturaleza de los enlaces entre los átomos y la superficie es fundamental para determinar la actividad de cada reacción catalítica.

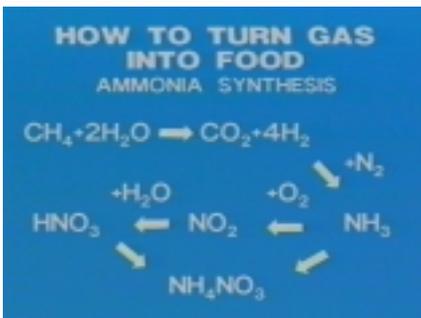




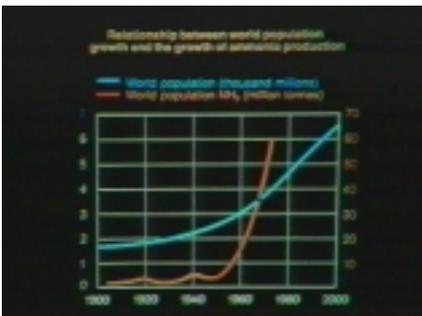
En la imagen de la superficie del catalizador tomada mediante microscopía iónica de campo, pueden distinguirse los diferentes átomos de una partícula muy heterogénea de wolframio de 15 nm de diámetro. Pueden verse regiones de diferente actividad (como los planos abiertos 1,1,1 o los planos 1,1,0 correspondientes a átomos densamente empaquetados) e incluso defectos en la estructura atómica.



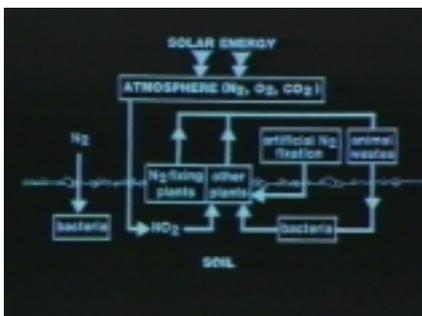
El modelo de pequeñas esferas muestra esas diferentes regiones de alta y baja coordinación. En la parte superior se ve una zona de superficie desigual, que deja importantes espacios entre los átomos y la superficie, mientras que hacia la derecha se ve una zona de alto empaquetamiento, donde cada átomo está rodeado por otros seis. Normalmente las zonas de superficie desigual son mucho más activas para la adsorción y la catálisis que las zonas de alto empaquetamiento.



4. EJEMPLOS DE PROCESOS CATALÍTICOS INDUSTRIALES. Vamos a ver ahora dos procesos catalíticos industriales. El primero consiste en la conversión de gas metano CH_4 mediante una serie de reacciones catalíticas en nitrato amónico NH_4NO_3 , que es un fertilizante muy empleado en la agricultura para mejorar las cosechas.

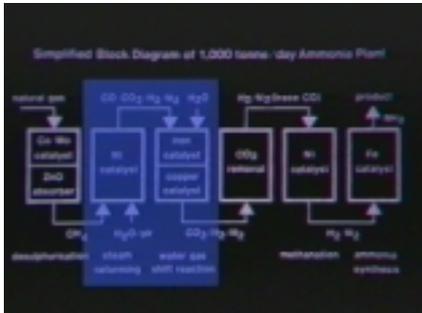


La necesidad de producir más alimentos se debe al crecimiento exponencial de la población mundial durante el siglo XX. El uso de fertilizantes naturales ya no es suficiente y hay que incrementar artificialmente la producción de alimentos.

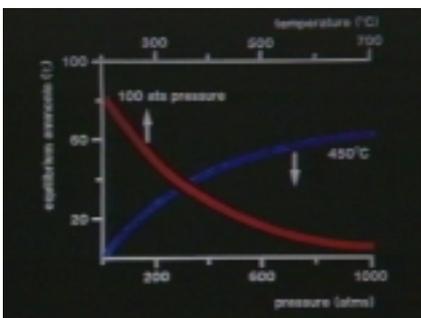


La figura ilustra el ciclo natural de fijación del nitrógeno en el crecimiento de las plantas. Hay dos tipos de plantas: las que pueden fijar nitrógeno por sí mismas y las que necesitan la presencia de bacterias o materiales naturales que contengan nitrógeno. En el primer tipo se encuentran plantas como las judías, que en sus raíces incluyen nódulos en los que hay enzimas que catalizan el proceso de fijación del nitrógeno. Las plantas del segundo tipo, entre las que se encuentran los cereales, dependen de la concentración de nitrato amónico en la tierra, por lo que debe aumentarse su presencia artificialmente.

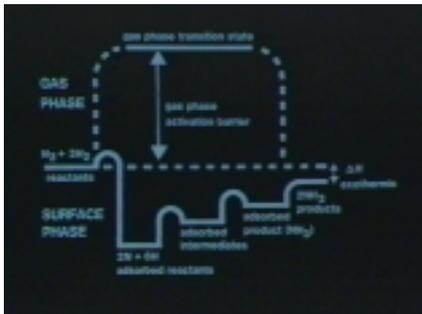
El proceso químico para llegar al nitrato amónico consiste en hacer reaccionar metano con vapor de agua para obtener hidrógeno. A partir de él se obtiene amoníaco mediante el proceso Haber. Parte del amoníaco se oxida para producir ácido nítrico, que al reaccionar con el amoníaco da nitrato amónico.



El proceso industrial es complicado e incluye muchas reacciones catalíticas. El primer paso es la desulfuración del metano. La siguiente etapa es el reformado con vapor para producir hidrógeno. Éste sale con CO entre otros gases, que se transforma para dar más hidrógeno al reaccionar con agua. Posteriormente, el CO₂ es retirado y el CO que aún pueda quedar se elimina, pues envenenaría el catalizador de hierro de la última etapa, que es la síntesis del amoníaco, que tiene lugar a unos 400°C y 100 atm.

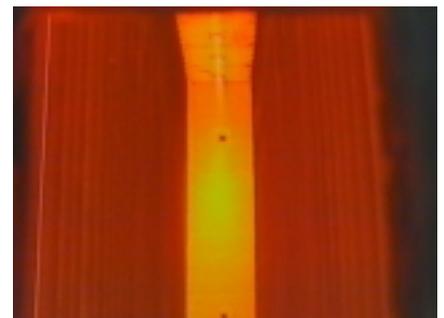


Veamos algunas consideraciones termodinámicas que determinan las condiciones de presión y temperatura a las que puede trabajar la planta. En esta reacción 4 moles (uno de nitrógeno y tres de hidrógeno) reaccionan para dar dos moles de amoníaco. En consecuencia, al aumentar la presión aumenta la producción de amoníaco correspondiente al equilibrio termodinámico (curva azul), según el Principio de Le Châtelier. Si se fija ahora la presión en 100 atm y se aumenta la temperatura (curva roja), la cantidad de amoníaco correspondiente al equilibrio disminuye, debido a que la reacción es exotérmica.



Si ahora analizamos la cinética, obtenemos un esquema de energía similar al que vimos antes, algo más complicado por haber más pasos implicados, pero básicamente se trata de lo mismo: el catalizador reduce la enorme barrera de activación que habría en fase gaseosa mediante la adsorción de N₂ y H₂ y disociación en átomos.

Veamos ahora este proceso a escala industrial. Se muestra una vista general de la planta de amoníaco de ICI. En el recinto del reformado catalítico se obtienen elevadas temperaturas mediante la combustión de gas natural.



El catalizador de níquel sobre soporte de alúmina se presenta en forma de pequeños cilindros huecos y trabaja a alta temperatura.

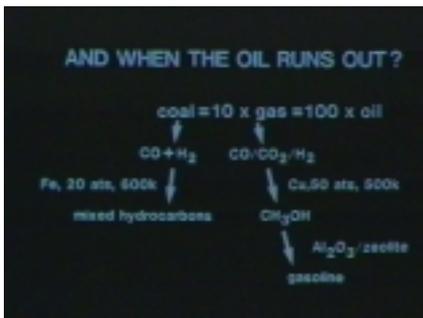
Se puede ver también el reactor para el proceso Haber. Es de gran tamaño, unos 50 m³, y presenta una elevada complejidad debido a la recirculación y refrigeración de los gases.





Parte del amoníaco producido se transforma en ácido nítrico, que reacciona con más amoníaco para producir el nitrato amónico. En la fase final, el nitrato amónico fundido se convierte en gránulos sólidos al atravesar la torre de solidificación. Esos gránulos se venden como fertilizante.

Hoy en día los fertilizantes son imprescindibles especialmente en países del tercer mundo y así, por ejemplo, la India tiene numerosas plantas de fertilizantes.



Vamos a ver ahora otros procesos relacionados con la conversión de combustibles fósiles (petróleo, gas y carbón) en productos útiles, como la gasolina. El petróleo puede acabarse en unos treinta años, pero hay una cantidad de gas 10 veces mayor. El petróleo se usa para fabricar la mayoría de los plásticos y fibras, además de las gasolinas. Podemos buscar alternativas en el gas o en el carbón, del que existe una cantidad aún 10 veces mayor que de gas. Una de esas alternativas es la reacción de Fischer-Tropsch que transforma el carbón en gas de síntesis, $\text{CO} + \text{H}_2$, que mediante un catalizador de hierro, similar al

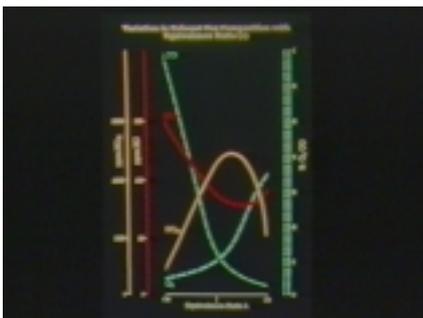
del proceso Haber, permite obtener una mezcla de hidrocarburos. La planta existente en Sudáfrica será económicamente rentable si el precio del petróleo sigue subiendo. Otra alternativa es, a partir del gas natural, obtener gas de síntesis, que con ayuda de un catalizador de cobre puede convertirse en metanol. El metanol puede transformarse en gasolina usando un catalizador de alúmina y zeolita. La planta existente en Nueva Zelanda igualmente podrá ser económicamente rentable en función de los precios del petróleo.



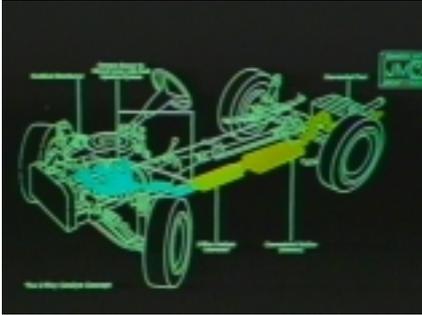
5. CATÁLISIS PARA LA PROTECCIÓN MEDIOAMBIENTAL. Vamos a hablar ahora de un catalizador relacionado con la protección del medio ambiente. En la foto puede verse un molino rodeado de árboles en la Selva Negra y la siguiente foto muestra el mismo



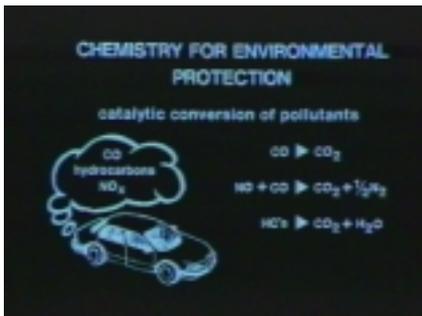
lugar 10 años después, donde puede verse cómo la lluvia ácida está acabando con los árboles. El principal causante es el ácido nítrico, que proviene fundamentalmente de las emisiones de los motores de los vehículos.



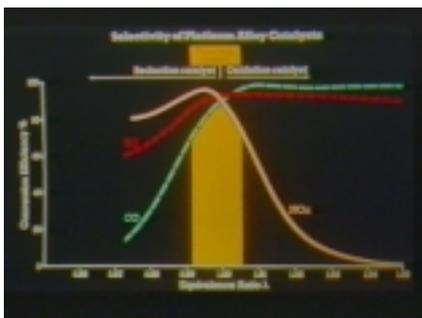
En el siguiente gráfico se representan las emisiones tóxicas de los automóviles. En el eje horizontal se sitúa la denominada relación de equivalencia, que es la relación de aire (u oxígeno) frente al combustible gastado en función de los gases emitidos. La curva verde muestra la cantidad de CO, que en condiciones normales (relación de equivalencia unitaria) es del orden del 1 %. La curva roja muestra la cantidad de hidrocarburos emitidos, que en condiciones normales es del orden de 100 ppm. Posiblemente los peores contaminantes son los óxidos de nitrógeno, NOx, que alcanzan su máximo de unas 2000 ppm en las condiciones normales de combustión.



Para reducir estas emisiones se están implantando los catalizadores en los automóviles, como el que se muestra en la imagen, denominado de tres vías.



Las reacciones de la conversión catalítica de los contaminantes son la oxidación del CO a CO₂, la reducción del NO a N₂ y la combustión de los hidrocarburos a CO₂ y H₂O.



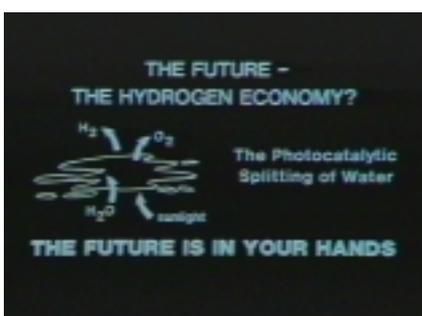
En el siguiente gráfico se puede ver cómo se pueden reducir las emisiones contaminantes de los automóviles en gran medida, ya que la eficacia de la conversión catalítica llega hasta cerca del 90 %.



En este ejemplo real puede verse el catalizador situado en la carcasa del tubo de escape. Hay una estructura cerámica con forma de panal recorrida por los gases de escape, en donde se sitúan los centros activos metálicos del catalizador.

En conclusión, se han mostrado los fundamentos de la catálisis, cómo funciona un catalizador a escala industrial con algunos ejemplos reales y cómo puede usarse la catálisis para la protección del medio ambiente.

Sin embargo aún queda un problema y es que estamos convirtiendo los óxidos de nitrógeno en CO₂, que tiene un efecto importante en el calentamiento del planeta.



Por eso, en el futuro deberemos abandonar los combustibles fósiles para pasar al hidrógeno. Su combustión produce simplemente agua. Para ello necesitamos desarrollar una tecnología que permita obtener hidrógeno a partir del agua usando energía natural, y esto implica varias tecnologías, principalmente catálisis y tecnología de membranas para mantener el oxígeno y el hidrógeno separados y poderlos usar nuevamente para producir energía.