

Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea

Parte II

**Apuntes de Química Física Avanzada
Departamento de Química Física
Universitat de València**

5. Características de los fenómenos catalíticos

La velocidad de las reacciones químicas puede modificarse por diferentes causas como:

- concentración de los reactivos
- temperatura y presión
- el disolvente y la fuerza iónica del medio

A éstas es necesario añadir el fenómeno de la catálisis, término propuesto por Berzelius en 1836 para determinar el aumento de la velocidad de reacción por adición de una sustancia que se recupera sin alterar al final de la reacción. Esta sustancia se denomina catalizador.

Existen varias definiciones de catalizador. Entre ellas encontramos las debidas a:

- Ostwald (1901) define catalizador como cualquier sustancia que modifica la velocidad de una reacción química sin experimentar cambio alguno en sí misma.
- Bell (1941) catalizador de una reacción es cualquier sustancia cuya concentración figura en la ecuación de velocidad elevada a una potencia superior a la que le correspondería en la ecuación estequiométrica de dicha reacción.

Existen varios tipos de catálisis

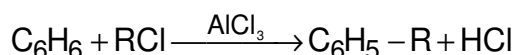
- **catálisis homogénea:** el catalizador y el sistema reactivo forman un sistema homogéneo con una sola fase. Son reacciones en fase gas o en disolución, por ejemplo catálisis ácido-base.
- **catálisis heterogénea:** la reacción se produce en una región interfacial. Así, para una reacción donde los reactivos están en fase gas o disolución el catalizador se suele presentar en forma de sólido.

- **catálisis enzimática:** reacciones bioquímicas cuya velocidad se incrementa por la acción de las enzimas, que son proteínas formando una dispersión coloidal. Aunque formalmente es homogénea, presenta características propias de la catálisis heterogénea, como la existencia de centros activos.

Los fenómenos de catálisis presentan una serie de **características** comunes:

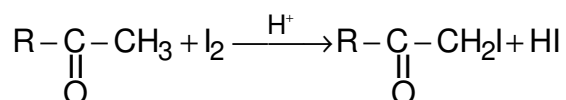
a) el catalizador se recupera al completarse la reacción sin haberse consumido. Esta característica no siempre se cumple en su totalidad ya que el catalizador puede recuperarse como una especie distinta, por ejemplo formando un complejo con los productos de la reacción.

Ejemplo: i) alquilación de Friedel-Crafts.



parte del catalizador, AlCl_3 , se transforma en AlCl_4^-

ii) halogenación de cetonas en medio ácido:



parte del ácido H^+ queda como $\text{R}-\underset{\text{OH}^+}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{I}$

Lo importante es que la formación de este complejo sea reversible, de forma que el catalizador pueda quedar de nuevo disponible. Esta característica se verifica mejor en los catalizadores heterogéneos.

b) pequeñas cantidades de catalizador producen un aumento importante de la velocidad de reacción, la cual es, en general, directamente proporcional a la concentración de catalizador (orden uno).

A la hora de expresar la velocidad de un proceso hemos de tener en cuenta que la velocidad no es cero en ausencia de catalizador, por lo que hemos de introducir un término independiente de la concentración de catalizador. Así, la velocidad se puede escribir como suma de la velocidad de la reacción sin catalizar más la de la reacción catalizada. Para una reacción con reactivos A...L:

$v = F_0 + F[C] = k_0[A]^\alpha \dots [L]^\lambda + k_{cat}[A]^\alpha \dots [L]^\lambda [C]$, donde k_0 es la constante de velocidad del proceso no catalizado y k_{cat} la del proceso catalizado. $[C]$ es la concentración de catalizador y $[L]^\lambda$ la de sustrato elevada a su orden de reacción.

Para que exista catálisis $k_{cat} \gg k_0$, con lo que la velocidad de reacción normalmente puede expresarse simplemente como:

$$v \approx k_{cat}[A]^\alpha \dots [L]^\lambda [C]$$

Las dos constantes de velocidad tienen una dependencia con la temperatura según la ecuación de Arrhenius, $k = A \exp(-E_a/RT)$, por lo que para que haya un cambio importante en la constante de velocidad es necesario, habitualmente, que la reacción catalizada tenga una energía de activación menor (una disminución de 4 kcal/mol aumenta la constante de velocidad 1000 veces a 298 K).



Además existen sustancias que disminuyen la velocidad de reacción. Son los catalizadores negativos o inhibidores. Estos no funcionan aumentando la energía de activación, ya que en ese caso la reacción transcurriría por sus cauces ordinarios (si $k_{inh} \ll k_0$, $v \approx k_0[A]^\alpha \dots [L]^\lambda$) sino bloqueando el camino de la reacción. Por ejemplo la hidroquinona inhibe las reacciones que transcurren mediante radicales libres ya que reacciona con ellos rompiendo la cadena.

c) los catalizadores no varían la constante de equilibrio de la reacción, K .

Dado que el estado inicial y final de la reacción son idénticos con o sin catalizador, la variación de energía libre de la reacción, ΔG°_{reac} , no varía:

$\Delta G^\circ_{\text{reac}} = \sum_i \nu_i \bar{G}^\circ$, como $K = \exp(-\Delta G^\circ_{\text{reac}}/RT)$, la constante de equilibrio, K ,

será independiente del mecanismo de la reacción.

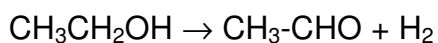
Aunque un catalizador no modifica la constante de equilibrio, lo que si puede realizar un catalizador homogéneo es cambiar la composición de equilibrio. La constante de equilibrio en función de las fracciones molares, x_i , se puede expresar como: $K = \prod_i (a_{i,\text{eq}})^{\nu_i}$, siendo la actividad: $a_i = \gamma_i x_i$.

Un catalizador que se encuentre en la misma fase puede modificar los coeficientes de actividad γ_i de reactivos y productos. A menos que los cambios en γ_i se compensen entre si, el catalizador variará las fracciones molares o concentraciones de los reactivos y productos en el equilibrio. Dado que el catalizador esta presente en pequeñas cantidades, su efecto en la composición del equilibrio es, en general, pequeño. Esta característica de los catalizadores puede venir matizada por su capacidad de formar complejos con los reactivos o productos de la reacción.

Esta característica de la catálisis tiene una consecuencia obvia que es necesario resaltar. Dado que para un equilibrio elemental la constante de equilibrio puede expresarse como el cociente entre las constantes de velocidad directa e inversa ($K = k_1/k_{-1}$), todo catalizador de la reacción directa lo será también de la inversa. Esto es lógico, ya que las barreras de energía a superar se reducen para el camino directo e inverso.

d) la acción de los catalizadores puede ser general o específica.

La acción general corresponde a catalizadores que actúan sobre muchas reacciones del mismo o distinto tipo y es un comportamiento típico de la catálisis homogénea, ejemplo: catálisis ácido-base. La acción específica es más propia de la catálisis heterogénea o enzimática. Por ejemplo: los alcoholes pueden reaccionar por deshidratación o deshidrogenación. Son reacciones termodinámicamente espontáneas pero que transcurren a velocidades muy pequeñas.



Los óxidos metálicos como la alúmina (Al_2O_3) catalizan la primera reacción, mientras que los metales (Cu) favorecen la segunda.

6. Mecanismos de catálisis y energías de activación

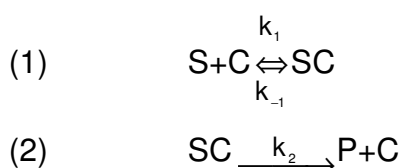
Entre las características de la catálisis hemos visto que para reacciones con un único sustrato cuyo orden cinético sea la unidad, la velocidad de reacción puede expresarse como:

$$v = k_0[\text{S}] + k_{\text{cat}}[\text{S}][\text{C}] \approx k_{\text{cat}}[\text{S}][\text{C}]$$

En este apartado vamos a proponer mecanismos que estén de acuerdo con esta observación empírica. Igualmente vamos a intentar determinar las diferentes constantes cinéticas que aparecen en el mecanismo y la dependencia de la velocidad con la temperatura (a través, lógicamente, de las energías de activación).

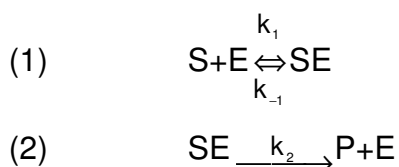
Actualmente se acepta como hipótesis básica que los catalizadores intervienen en la reacción formando con algunos de los reactivos, el sustrato, un compuesto intermedio, conocido como complejo sustrato-catalizador. Este complejo reacciona a continuación para dar productos y regenerar el catalizador.

Se puede proponer un esquema de mecanismo de reacción simple en dos etapas que aparece en la mayoría de procesos catalíticos con un solo sustrato:



Donde S es el sustrato, C el catalizador, SC el complejo sustrato-catalizador y P producto. En catálisis heterogénea SC correspondería al reactivo quimiadsorbido sobre la superficie.

Así, para el caso de la catálisis enzimática tendríamos



donde E representa la encima y ES sería el complejo de Michaelis-Menten.

Utilizando para nuestro análisis este mecanismo simplificado, la velocidad de reacción, expresada como velocidad de formación del producto es:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[SC] \quad (1)$$

Para calcular [SC] podemos emplear la hipótesis del estado estacionario, es decir, la concentración de SC se mantiene constante:

$$\frac{d[SC]}{dt} = k_1[S][C] - k_{-1}[SC] - k_2[SC] = 0 \quad (2)$$

de donde se obtiene que:

$$[SC] = \frac{k_1[S][C]}{k_{-1} + k_2} \quad (3)$$

Así, sustituyendo la ecuación (3) en la (1) la velocidad de reacción queda como:

$$v = \frac{k_1 k_2 [S][C]}{k_{-1} + k_2} \quad (4)$$

Para este mecanismo propuesto pueden darse dos situaciones límite:

1) la transformación del complejo SC en productos es la etapa determinante de la velocidad de la reacción ($k_{-1} \gg k_2$) quedando la ecuación (4) como:

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [S][C] = k_2 K_1 [S][C] \quad (5)$$

Dado que la etapa (2) es lenta, esta expresión puede también derivarse considerando que la etapa (1) se encuentra en equilibrio durante todo el proceso con una constante de equilibrio K_1 :

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[SC]}{[S][C]} \quad (6)$$

despejando [SC]:

$$[SC] = \frac{k_1}{k_{-1}} [S][C] = K_1 [S][C] \quad (7)$$

y sustituyendo en (1) se obtiene:

$$v = k_2 [SC] = k_2 K_1 [S][C] \quad (8)$$

Los complejos SC implicados en este tipo de catálisis reciben el nombre de *complejos de Arrhenius*.

2) k_2 no es despreciable frente a k_{-1} ($k_2 \approx k_{-1}$ o $k_2 > k_{-1}$). Ahora no puede hablarse de pre-equilibrio y la $[SC]$ hay que calcularla utilizando la hipótesis del estado estacionario. En este caso se dice que el complejo SC es un *complejo de Van't Hoff*.

En el caso límite en el que $k_2 \gg k_{-1}$, se obtiene que $v = k_1[C][S]$.

Determinación de constantes cinéticas

¿Cómo podemos determinar las constantes cinéticas que aparecen en las ecuaciones de velocidad? Si se tratara de mecanismos sencillos lo más fácil es integrar la ecuación cinética para obtener una relación directa entre la concentración y la constante de velocidad. Así, para una reacción de orden uno:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow \ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

Representando en este caso $\ln[A]$ vs. t podemos determinar k de la pendiente. Sin embargo, en el caso de los mecanismos que acabamos de ver, las leyes de velocidad resultantes son demasiado complejas para utilizar su forma integrada, por lo que usualmente se estudian las velocidades iniciales de la reacción para varias concentraciones iniciales de catalizador y sustrato. En el caso de la reacción de orden uno, la velocidad inicial es:

$$v_0 = k[A]_0$$

midiendo las velocidades iniciales frente a diferentes concentraciones iniciales de reactivo podemos determinar la constante cinética. En nuestro caso, la velocidad en los instantes iniciales de la reacción será:

$$v_0 = k_2[SC]_{t \ll} \tag{9}$$

donde $[SC]_{t \ll}$ es la concentración de complejo catalizador-sustrato en los instantes iniciales de la reacción. Para determinar la velocidad inicial necesitamos, pues, obtener esta cantidad. Si $[C]_0$ y $[S]_0$ son las concentraciones añadidas inicialmente de catalizador y sustrato, se cumplirá:

$$\begin{aligned} [C] &= [C]_0 - [SC] \\ [S] &= [S]_0 - [SC] - [P] \end{aligned} \tag{10}$$

Llamaremos instantes iniciales de la reacción a aquellos tiempos en los que $[P] \approx 0$. Así pues, en esos instantes iniciales, las concentraciones de catalizador y sustrato no son las concentraciones añadidas al principio, sino:

$$\begin{aligned} [C] &= [C]_0 - [SC] && \text{para } t \ll \ll \ll \\ [S] &= [S]_0 - [SC] \end{aligned} \quad (10a)$$

La concentración que existe en esos instantes iniciales de complejo catalizador-sustrato la podemos determinar sustituyendo las ecuaciones anteriores (9a y 10a) en la condición de estado estacionario:

$$\frac{d[SC]}{dt} = 0 = k_1[S][C] - k_{-1}[SC] - k_2[SC] = k_1([C]_0 - [SC])([S]_0 - [SC]) - k_{-1}[SC] - k_2[SC] \quad (11)$$

de donde, despreciando los términos de segundo orden (ya que la concentración $[SC]$ va a ser pequeña):

$$[SC]_{t \ll} = \frac{k_1[C]_0[S]_0}{k_1([C]_0 + [S]_0) + k_{-1} + k_2} \quad (12)$$

y sustituyendo en la expresión de la velocidad inicial (9) queda:

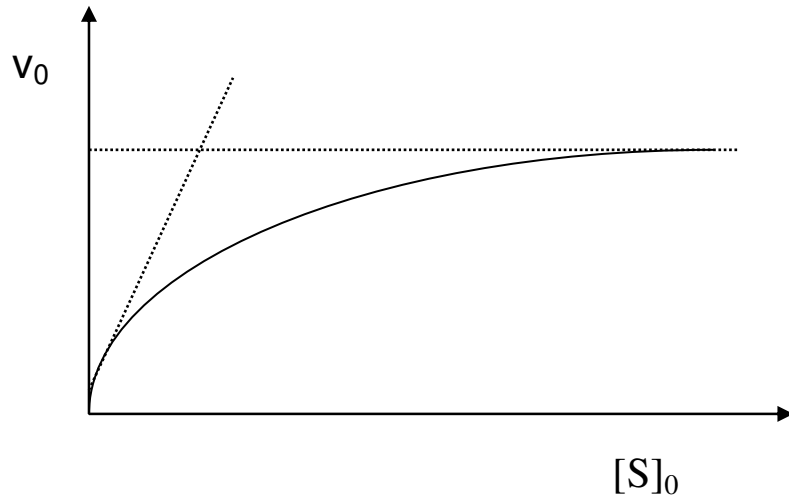
$$v_0 = \frac{k_1 k_2 [C]_0 [S]_0}{k_1([C]_0 + [S]_0) + k_{-1} + k_2} \quad (13)$$

Analicemos esta ecuación para diferentes situaciones límite:

Caso 1: $[C]_0 \ll [S]_0$, esta es la situación más usual, por ejemplo en la catálisis enzimática (mecanismo de Michaelis-Menten).

$$v_0 = \frac{k_2 [C]_0 [S]_0}{[S]_0 + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}} = \frac{k_2 [C]_0 [S]_0}{[S]_0 + K_m} \quad (14)$$

donde $K_m = (k_{-1} + k_2 / k_1)$. Se observa que v_0 varía linealmente con $[C]_0$, siendo la dependencia con $[S]_0$ más complicada. La velocidad de la reacción (ecuación 14) es de orden uno respecto al catalizador, mientras que se pueden observar dos situaciones límite respecto al sustrato (ver figura):



- si $[S]_0 \ll K_m$ se obtiene que $v_0 = \frac{k_2[C]_0}{K_m} [S]_0$ si se desprecia $[S]_0$ del denominador y por tanto de orden 1.
- si $[S]_0 \gg K_m$ se desprecia K_m y $[S]_0$ llegando a $v_0 = k_2[C]_0$ que es de orden 0 respecto al sustrato.

El valor límite de la velocidad viene dado por la cantidad de catalizador presente. Cuando la $[S]_0$ es tan grande que todo el catalizador está como SC (equilibrio (1) desplazado completamente a la derecha) un aumento adicional de sustrato no cambia la velocidad inicial.

La ecuación (14) se puede linealizar obteniendo:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{k_2[C]_0} \frac{1}{[S]_0} + \frac{1}{k_2[C]_0} \quad (15)$$

si representamos $1/v_0$ frente a $1/[S]_0$ se obtiene de la ordenada en el origen $1/k_2[C]_0$ y de la pendiente $K_m/(k_2[C]_0)$, lo que permite determinar las constantes de velocidad y de equilibrio.

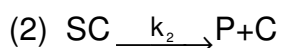
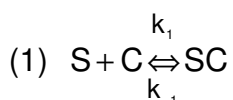
Caso 2: $[C]_0 \gg [S]_0$, que es una situación muy inusual. Despreciando $[S]_0$ frente a $[C]_0$ en el denominador de la ecuación (13), se obtiene:

$$v_0 = \frac{k_2[C]_0[S]_0}{[C]_0 + K_m} \quad (16)$$

La reacción es siempre de primer orden respecto al sustrato pero puede ser de orden cero o uno respecto a $[C]_0$. Esta ecuación también puede linealizarse para obtener las constantes cinéticas.

Energías de Activación

Una vez presentado el método para determinar las constantes cinéticas, podemos estudiar cómo cambiará la velocidad de la reacción con la temperatura, es decir, cuál será la energía de activación para el proceso catalizado. La energía de activación del proceso catalizado ($E_{a,c}$) será función de las energías de activación de cada una de las etapas individuales:



Si cada una de las constantes de velocidad depende de la temperatura según la ecuación de Arrhenius, se obtiene:

$$k_1 = A_1 \exp(-E_{a,1}/RT)$$

$$k_{-1} = A_{-1} \exp(-E_{a,-1}/RT)$$

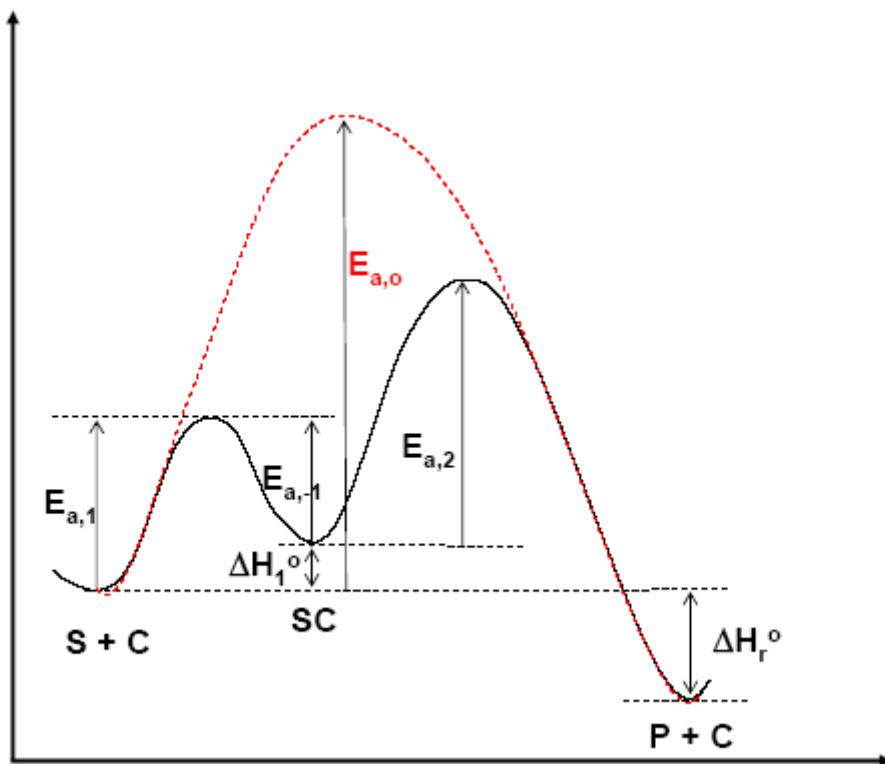
$$k_2 = A_2 \exp(-E_{a,2}/RT) \tag{17}$$

En cualquier caso esta energía de activación será siempre menor que la del proceso no catalizado ($E_{a,0}$). Analicemos esta $E_{a,c}$ para los dos tipos de complejos. Siguiendo la cinética con el método de velocidades iniciales y si

$$[S]_0 \gg [C]_0, \text{ como es lo habitual: } v_0 = \frac{k_1 k_2 [C]_0 [S]_0}{k_1 [S]_0 + k_{-1} + k_2}$$

a) complejo tipo Arrhenius, $k_{-1} \gg k_2$: puesto que la etapa (2) es más lenta que el equilibrio (1), entonces $E_{a,1}$ y $E_{a,-1}$ serán menores que $E_{a,2}$, tal y como aparece en la siguiente figura. Simplificando la ecuación de velocidad inicial anterior queda:

$$v_0 = \frac{k_1 k_2 [C]_0 [S]_0}{k_1 [S]_0 + k_{-1}} \tag{18}$$



• Si $[S]_0$ es pequeña o $k_1 \ll k_{-1}$, se obtiene simplificando:

$$v_0 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [S]_0 [C]_0 \quad (19)$$

llamando:

$$k_c = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \quad (20)$$

y aplicando la ecuación de Arrhenius se obtiene que;

$$A_c \exp(-E_{a,c}/RT) = A_1 \exp(-E_{a,1}/RT) A_2 \exp(-E_{a,2}/RT) / A_{-1} \exp(-E_{a,-1}/RT) \quad (21)$$

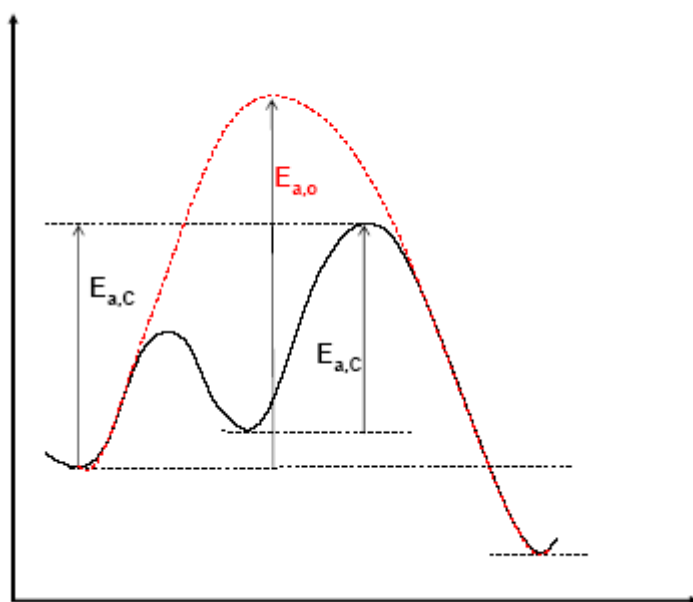
por lo que se llega a:

$$E_{a,c} = E_{a,1} - E_{a,-1} + E_{a,2} = \Delta H_{r,1}^{\circ} + E_{a,2} \quad (22)$$

• Si $[S]_0$ es grande o $k_{-1} \ll k_1$; k_{-1} es despreciable frente a $k_1[S]_0$ de donde:

$$v_0 = k_2 [C]_0 \quad (23)$$

por lo que $k_{cat} = k_2$ y por tanto $E_{a,c} = E_{a,2}$



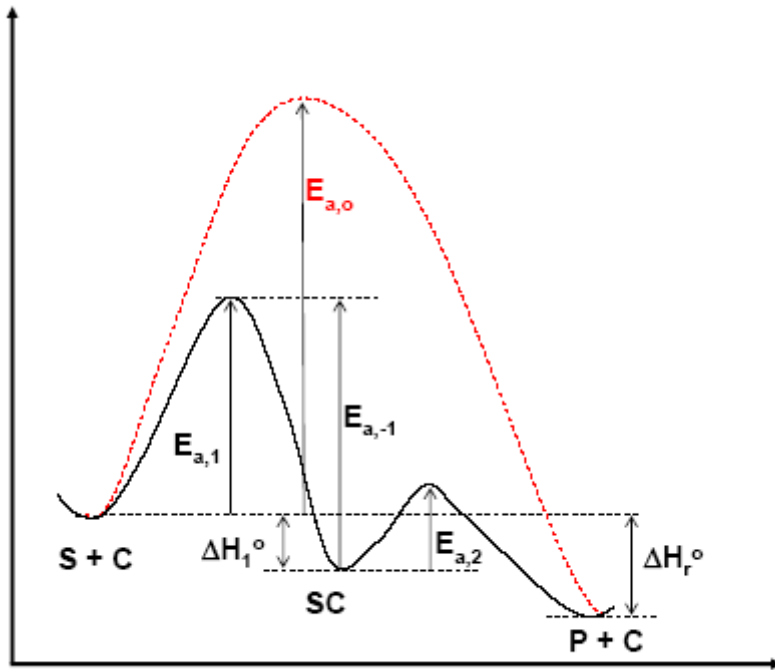
De una manera cualitativa podemos decir que $E_{a,c}$ corresponde con la diferencia de energía entre el punto de partida y el estado de transición de la barrera mayor (etapa más lenta) que quede por sobrepasar. Si la $[S]_0$ es alta o $k_1 \gg k_{-1}$, el equilibrio (1) está desplazado hacia la derecha y el punto de partida de la reacción es el complejo SC y $E_{a,c} = E_{a,2}$. Si, por el contrario, $[S]_0$ o $k_{-1} \gg k_1$, el equilibrio (1) está desplazado a la izquierda y el punto de partida es el reactivo y catalizador separados. Entonces la barrera a superar es $\Delta H^\circ_{r,1} + E_{a,2}$.

b) complejo de Van't Hoff. ($k_2 \approx k_{-1}$ o $k_2 \gg k_{-1}$)

$E_{a,1}$ y $E_{a,-1}$ serán parecidas o mayores que $E_{a,2}$. La velocidad es en este caso:

$$v_0 = \frac{k_1 k_2 [S]_0 [C]_0}{k_1 [S]_0 + k_{-1} + k_2} \quad (24)$$

Y un posible perfil energético será:

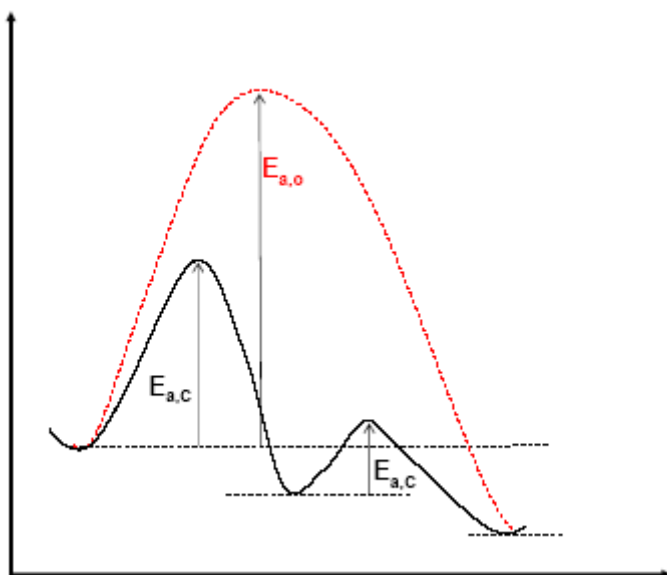


- Si $[S]_0$ y/o k_1 son grandes se llega a $v_0 = k_2[C]_0$ por lo que $k_{cat} = k_2$ y $E_{a,c} = E_{a,2}$.
- Si $[S]_0$ y/o k_1 son pequeñas; $v_0 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [S]_0 [C]_0$

En este caso, debido a que k_{cat} no es un producto o cociente de constantes cinéticas elementales no podemos obtener una expresión sencilla de $E_{a,c}$ en función de las energías de activación de las distintas etapas, excepto si $k_2 \gg k_{-1}$.

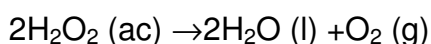
En este caso $v_0 = k_1[C]_0[S]_0$ y $E_{a,c} = E_{a,1}$

La $E_{a,c}$ depende del punto de partida de la reacción. Si $[S]_0$ y/o k_1 son grandes, entonces habrá mucho complejo SC formado. El 'punto de partida' de la reacción es el complejo y $E_{a,c} = E_{a,2}$. Si por el contrario, $[S]_0$ y/o k_1 disminuyen el 'punto de partida' son los reactivos y el catalizador por separado y si la etapa (2) es muy rápida entonces $E_{a,c} = E_{a,1}$.



En cualquier caso, se ha de cumplir que $E_{a,0} > E_{a,c}$ para que la velocidad de reacción sea mayor que en el proceso sin catalizar.

Veamos el caso de la descomposición del agua oxigenada:



Para esta reacción en distintas condiciones, con o sin catalizador, se obtienen los valores que se recogen en la siguiente tabla a 298 K. En ésta se observa que la energía de activación disminuye en presencia de catalizador, siendo el que mas la reduce la enzima catalasa.

	E_a (KJ/mol)	k/k_0
no catalizada	75,5	1
I^-	56,5	$2,1 \times 10^3$
Pt coloidal	49,0	$4,4 \times 10^4$
Enz. Catalasa	23,0	$1,6 \times 10^9$

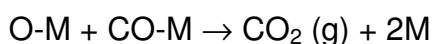
7. Características de la catálisis heterogénea

En la catálisis heterogénea el catalizador y los reactivos se encuentran en distintas fases y la reacción tiene lugar en la interfase. Vamos a considerar sólo sistemas reactivos gaseosos sobre catalizadores sólidos, que son los más usuales. Las reacciones en que los reactivos están en fase líquida son más complejas y están menos estudiados.

Algunos ejemplos de reacciones químicas de gases sobre catalizadores sólidos son:

- síntesis de NH_3 a partir de N_2 y H_2 catalizada por hierro u otros metales.
- cracking de hidrocarburos grandes catalizados por $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (zeolitas)
- oxidación de SO_2 a SO_3 (catalizada por platino) para obtener ácido sulfúrico.

Para que un catalizador sólido sea efectivo, uno o más de los reactivos debe *quimiadsorberse* sobre el mismo, dando lugar a un complejo superficial sustrato-catalizador que será el causante de la disminución de la energía de activación (normalmente la adsorción física se considera de poca o nula importancia en la catálisis heterogénea). Un ejemplo es la reacción del CO sobre Pt o Pd (reacción importante en los catalizadores de automóviles)



M representa una posición de adsorción sobre la superficie.

Las sustancias más a menudo utilizadas como catalizadores heterogéneos son:

- metales de transición: Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, W, Ag, Cu.... Disponen de orbitales d parcialmente ocupados que pueden participar en la formación de enlaces de la especie quimiadsorbida.
- óxidos metálicos semiconductores: NiO, ZnO, V_2O_5 , Fe_2O_3 , MgO.
- óxidos aislantes: Al_2O_3 , SiO_2 .

La *efectividad* de un catalizador puede medirse por la cantidad de producto formado por unidad de tiempo y unidad de área superficial de catalizador. En principio, el efecto de un catalizador es proporcional a su área superficial por lo que es deseable que sea lo mayor posible. Esto puede conseguirse disminuyendo el tamaño de las partículas del catalizador ya que la cantidad de materia (número de átomos) superficial aumenta al disminuir al tamaño de las

partículas. Para aumentar la superficie del catalizador se recurre a menudo a extenderlo sobre la superficie de un soporte poroso (propagador), siendo los más utilizados el gel de sílice (SiO_2), la alúmina (Al_2O_3) y carbón activo.

En la industria se necesita que los catalizadores mantengan su efectividad durante un tiempo de vida lo más largo posible. Uno de los problemas que puede sufrir el catalizador es que se sinterice (se aglutine) formando partículas de mayor tamaño, en las que se reduce el área superficial y con ello la actividad catalítica. Para evitar la sinterización se añade una pequeña cantidad de sustancia conocida como promotor. Por ejemplo, pequeñas cantidades de Al_2O_3 que evitan el agrupamiento de cristales de hierro.

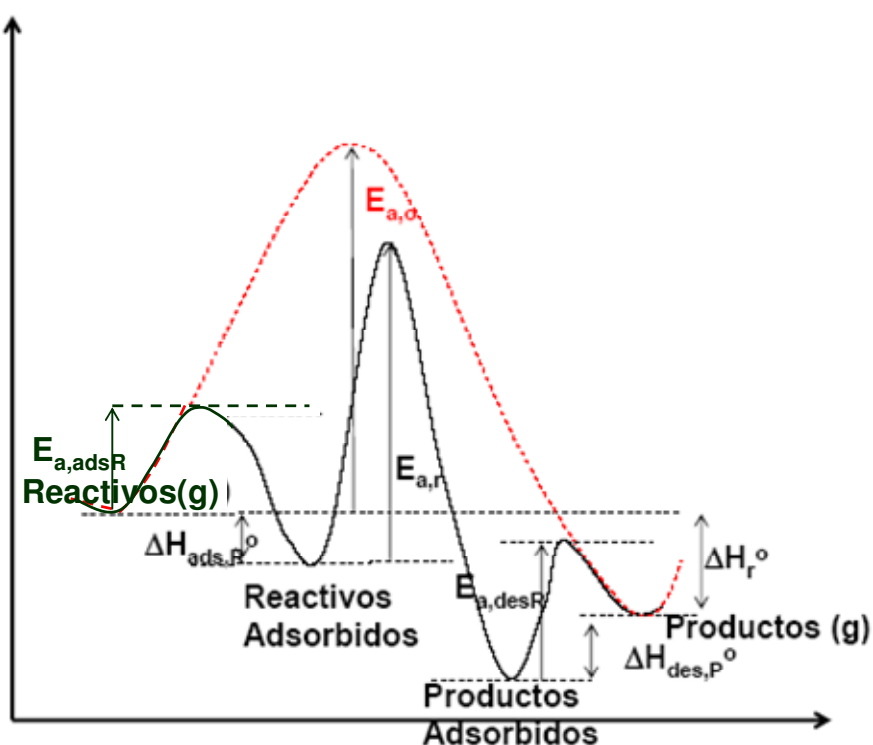
Otro peligro que corren los catalizadores sólidos es su *envenenamiento*, es decir, cuando una sustancia se enlaza fuertemente a las posiciones de adsorción, dejando de estar disponibles para la reacción catalítica. Estas sustancias o venenos pueden ser bien impurezas que acompañen a los reactivos o los mismos productos de la reacción (suelen ser compuestos con S, N o P que tienen pares de electrones solitarios o algunos metales como Hg, Ag, Pb...). El Pb, por ejemplo, es un veneno para el catalizador de los automóviles (la gasolina con plomo contiene alquilos de plomo para aumentar el octanaje). Si es posible regenerar el catalizador se habla de venenos reversibles. El SH_2 o PH_3 forman enlaces muy fuertes con Pt y lo inhabilitan permanentemente, mientras que en el caso del CO o CS_2 es posible recuperar el catalizador. En algunos casos, la acción de los venenos puede ser útil para favorecer una reacción e inhibir otra. Por ejemplo el ThO_2 (óxido de torio) que cataliza la deshidratación de alcoholes a olefina y su deshidrogenación a aldehído o cetona. Con vapor de agua pueden bloquearse los iones oxígeno de la superficie (por formación de puentes de hidrógeno) inhibiendo así la deshidratación; mientras que la deshidrogenación puede seguir produciéndose sobre los átomos de torio. La cantidad de veneno necesaria para inhabilitar un catalizador es menor que la requerida para cubrir toda su superficie lo que indica que la actividad catalítica se localiza en algunas posiciones específicas de la superficie que reciben el nombre de centros activos (normalmente defectos superficiales).

8. Etapas de la catálisis heterogénea

Para que la reacción entre el sistema gaseoso reactivo y el catalizador sólido tenga lugar es necesario que se den las siguientes etapas:

- 1) Difusión de las moléculas de reactivos hasta la superficie del sólido
- 2) Quimiadsorción de al menos una de las especies reactivas sobre la superficie
- 3) Reacción química sobre la superficie
- 4) Desorción de los productos de la superficie
- 5) Difusión de los productos hacia la fase fluida

El más lento de todos estos procesos determinará la velocidad de reacción. Las etapas 1 y 5 de difusión dependen de la temperatura, de la presión, de la viscosidad del gas y en general son rápidas. Pueden darse casos donde alguna de estas etapas sea la más lenta. Estas situaciones, bastante inusuales, se denominan procesos controlados por difusión y un ejemplo es la reacción entre iones hidronio e hidroxilo en agua. Las otras tres etapas quedan recogidas en la siguiente figura.



La etapa de adsorción suele ser rápida ya que la quimiadsorción es un proceso con energía de activación nula o pequeña. Esta adsorción va acompañada de una liberación de calor debido a la formación del complejo sustrato-catalizador.

La etapa de desorción suele implicar una cierta energía de activación $E_{a,des} = E_{a,adsP} - \Delta H_{adsP} = E_{a,adsP} + \Delta H_{desP}$ (donde ΔH_{desP} es la entalpía de desorción del producto P, una magnitud normalmente positiva). Aunque no suele ser la etapa más lenta, puede producir cierto retraso o inhibición si el catalizador queda bloqueado temporalmente por los productos no desorbidos.

La etapa 3 es propiamente la de reacción, porque en ella se produce la transformación de reactivos en productos y conlleva una energía de activación, $E_{a,r}$. Esta etapa puede ser realizada por:

- un solo reactivo quimiadsorbido. Por ejemplo en reacciones de descomposición o isomerización
- reacción sobre la superficie entre dos o más reactivos quimiadsorbidos
- reacción entre un reactivo quimiadsorbido y otros reactivos en fase gaseosa.

Esto es la causa de la existencia de diferentes mecanismos de reacción que analizaremos en el punto siguiente.

Si esta etapa es la más lenta se dice que la catálisis está controlada por reacción. En este caso, según lo visto anteriormente, nos encontramos en una situación correspondiente a complejos de tipo Arrhenius, ya que la etapa de reacción es más lenta que la formación del complejo catalizador-sustrato. En este caso, la velocidad inicial es:

$$v_0 = \frac{k_1 k_2 [C]_0 [S]_0}{k_1 [S]_0 + k_{-1}}$$

Y la energía de activación del proceso catalizado, $E_{a,c}$, variará entre dos límites:

- Quimiadsorción débil. La $[S]_0$ y/o k_1 son pequeñas:

$$v_0 = k_2 K_{ads} [C]_0 [S]_0$$

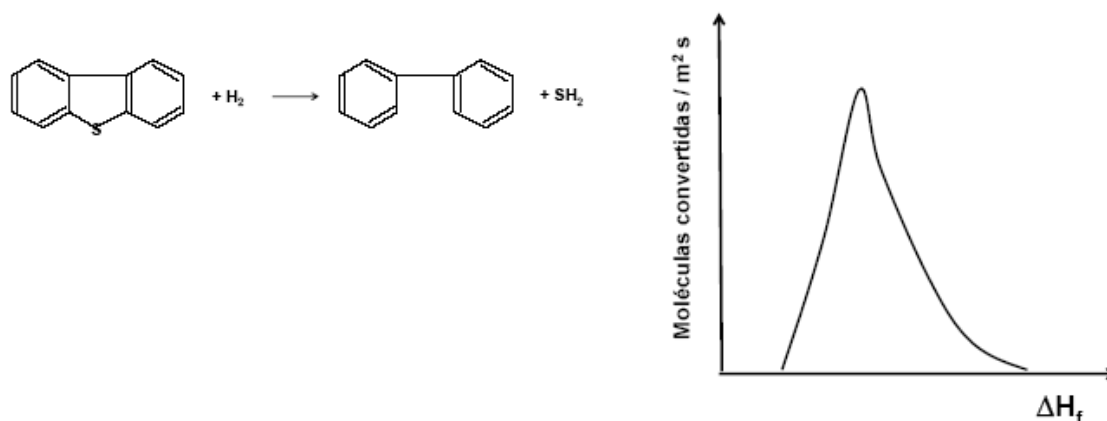
$$E_{a,c} = E_{a,r} + \Delta H_{ads}$$

- Quimiadsorción fuerte. La $[S]_0$ y/o k_1 son grandes:

$$v_0 = k_2 [C]_0$$

$$E_{a,c} = E_{a,r}$$

Analicemos estos resultados partiendo del límite de adsorción débil. Como $\Delta H_{ads} < 0$, como es habitual para la quimisorción, una quimisorción débil produce $E_{a,c} < E_{a,r}$. En principio, cuanto más negativa sea la entalpía de adsorción menor será la energía de activación del proceso catalizado. Si $|\Delta H_{ads}|$ es pequeño se producirá poca adsorción y por tanto la reacción será lenta. Si, por el contrario, $|\Delta H_{ads}|$ es muy grande entramos en el límite de quimiadsorción fuerte: los reactivos se mantienen firmemente unidos a los centros de adsorción y tendrán poca tendencia a reaccionar (límite de quimisorción fuerte, la energía de activación aumenta $E_{a,c} = E_{a,r}$). Este doble efecto viene recogido en las curvas volcán. La siguiente figura muestra este efecto para la reacción:



La reacción ocurre por quimisorción de reactivos formando un enlace M-S con la superficie. Representando la eficiencia del catalizador frente a la entalpía de formación de enlace S-catalizador se observa una mayor actividad catalítica para los valores intermedios. Si el enlace es débil hay poca quimiadsorción y la reacción es lenta. Por el contrario, si el enlace es demasiado fuerte, el reactivo quimiadsorbido forma un complejo muy estable con inercia a reaccionar, con lo que la velocidad es también pequeña.

9. Mecanismos de catálisis heterogénea: procesos uni y bimoleculares

Vamos analizar el caso de procesos controlados por la etapa de reacción considerando, además, esta etapa como elemental e irreversible.

Distinguiremos dos tipos de reacciones:

a) reacciones unimoleculares



b) Reacciones bimoleculares

$A_{(ads)} + B_{(ads)} \rightarrow \text{Productos}$; se explica por el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood

$A_{(ads)} + B_{(g)} \rightarrow \text{Productos}$; se explica por el mecanismo de Eley-Rideal

Puesto que suponemos que la etapa lenta es la de reacción, las velocidades de adsorción y desorción serán mucho mayores y el equilibrio adsorción-desorción se mantendrá a lo largo de la reacción. Para describir esta adsorción (quimisorción) usaremos normalmente la isoterma de Langmuir. Esta suposición de que una de las etapas es significativamente más lenta que las demás, permite obtener con facilidad la ley de velocidad de cualquier mecanismo. Además, permite obtener expresiones sencillas sin que sea necesario recurrir al método de velocidades iniciales. Debemos señalar que existen ejemplos donde la velocidad de reacción está controlada por la adsorción, por ejemplo la síntesis de NH_3 catalizada por hierro está controlada por la adsorción de N_2 o por la desorción de productos, veremos el tratamiento de estos casos en los problemas.

Para el caso de la catálisis heterogénea se define la velocidad de reacción como la velocidad de conversión por unidad de superficie del catalizador:

$$v_s = \frac{1}{A} \left[\frac{1}{v_A} \frac{dn_A}{dt} \right]$$

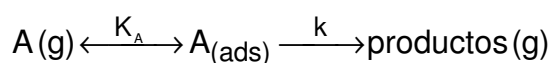
si no se conoce A, puede definirse por unidad de masa de catalizador o referirnos siempre a una misma cantidad del catalizador. De esta forma podremos comparar resultados donde cambia la cantidad de catalizador. En este caso, para establecer comparaciones también será necesario que el

catalizador se haya preparado de forma similar, para que la superficie que presente por unidad de masa sea la misma.

Si la etapa de reacción es la etapa lenta, v_s será proporcional al número de moléculas adsorbidas por unidad de área y/o a la fracción de centros ocupados por molécula reactiva θ_A : $v_s = k \theta_A$.

a) Reacciones unimoleculares

Supongamos una reacción elemental e irreversible de una especie A adsorbida y que ninguno de los productos queda adsorbido:



la velocidad de reacción por unidad de superficie será proporcional al número de moléculas adsorbidas o, lo que es equivalente, a la fracción de centros ocupados por moléculas de A:

$$v_s = k\theta_A; k \text{ viene expresada en } \text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ (S.I.)}.$$

$$\text{Según la isoterma de Langmuir: } \theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

De donde se obtiene:

$$v_s = \frac{kK_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

Para un caso de este tipo, al estudiar la dependencia de v_s con la presión del reactivo (P_A) obtendríamos una gráfica de la siguiente forma:

Teniendo en cuenta que $\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_C P_C + K_D P_D}$ (adsorción competitiva) y

sustituyendo en $v_s = k\theta_A$, se obtiene:

$$v_s = \frac{kK_A P_A}{1 + K_A P_A + K_C P_C + K_D P_D}$$

si los productos están débilmente adsorbidos, es decir, $K_C P_C + K_D P_D \ll 1 + K_A P_A$,

se obtiene que $v_s \approx \frac{kK_A P_A}{1 + K_A P_A}$.

Si uno o varios de los productos está fuertemente adsorbido se obtiene que:

$$v_s \approx \frac{kK_A P_A}{1 + K_C P_C} \text{ o } v_s \approx \frac{kK_A P_A}{K_C P_C}$$

Por ejemplo en la descomposición del NH_3 sobre Pt el H_2 queda muy

fuertemente adsorbido y se obtiene que $v_s = \frac{k' P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}}$.

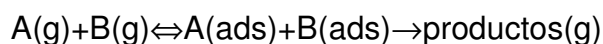
Si los productos quedan adsorbidos, entonces a medida que transcurre la reacción, la velocidad es menor ya que la porción de área del catalizador bloqueada por el producto es mayor. Otro ejemplo de este tipo de comportamiento es la descomposición de N_2O sobre Mn_3O_4 para dar O_2 y N_2 . En este caso el O_2 puede quedar quimiadsorbido disociativamente, mientras que el N_2 no lo hace de forma significativa. La ley de velocidad que corresponde, asumiendo la etapa de reacción como etapa lenta, es:

$$v_s = \frac{k' P_{\text{N}_2\text{O}}}{1 + b P_{\text{N}_2\text{O}} + c P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

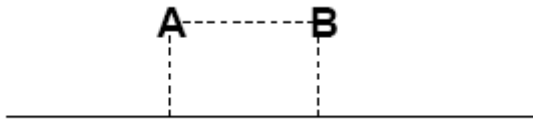
b) Reacciones bimoleculares

son del tipo: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{productos}$ y se pueden explicar por los dos mecanismos anteriormente indicados.

- i) *Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood*: A y B reaccionan cuando están adsorbidos sobre la superficie:



Esquemáticamente la reacción se daría a través de un estado de transición de este tipo:



Las moléculas adsorbidas sobre la superficie pueden difundirse de un centro activo a otro hasta que se encuentren en posiciones vecinas y reaccionen. Asumiendo como etapa lenta la reacción y que la adsorción se encuentra en equilibrio, la velocidad de reacción será proporcional al producto de las concentraciones superficiales o de forma equivalente, al producto de las fracciones de centros ocupados, de la forma:

$$v_s = k\theta_A\theta_B = \frac{kK_AK_BP_AP_B}{(1+K_AP_A+K_BP_B)^2}$$

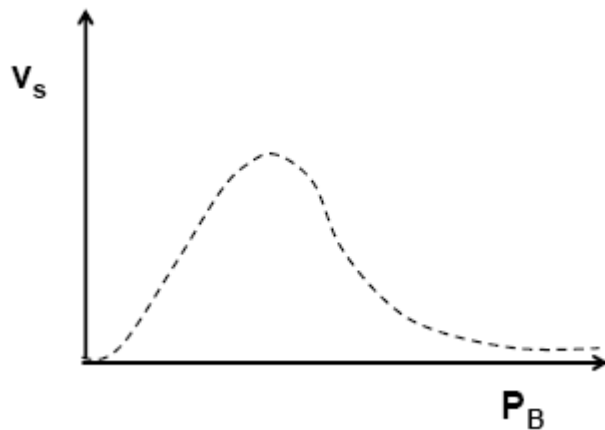
si ambas especies están débilmente adsorbidas, K_A y K_B pequeñas, y/o nos encontramos a presiones suficientemente bajas, P_A y P_B pequeñas, la ecuación de velocidad se reduce a una cinética de segundo orden:

$$v_s = k'P_AP_B \text{ considerando que } k' = kK_AK_B$$

Si uno de los dos reactivos se adsorbe muy fuertemente $K_BP_B \gg 1 + K_AP_A$, quedando:

$$v_s = \frac{kK_AP_A}{K_BP_B}$$

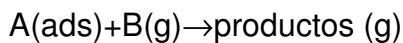
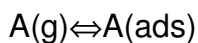
es decir, el reactivo B inhibe la reacción. Esto ocurre porque a medida que aumenta P_B , la fracción de superficie ocupada por A ($\theta_A = K_AP_A / (1 + K_AP_A + K_BP_B)$) tiende a cero. Si representamos la ecuación de velocidad completa frente a P_B , siendo P_A constante, la velocidad primero aumenta y después tiende a cero, pasando por un máximo.



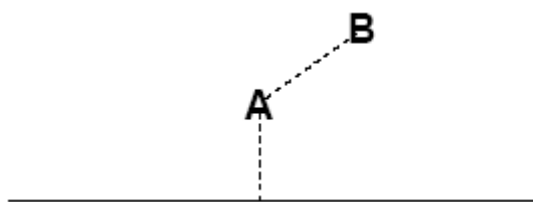
Un ejemplo de reacciones de este tipo es la reacción $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ catalizada por platino, donde el CO se adsorbe mucho más fuertemente que el O_2 . Un exceso de CO, en lugar de aumentar la velocidad de la reacción provocaría una caída de la misma. Esta competencia entre el CO y el O_2 por los centros de adsorción se da también en la hemoglobina, enlazándose el CO más fuertemente al átomo de hierro e impidiendo el transporte de O_2 .

ii) *Mecanismo de Eley-Rideal*

Supongamos las reacciones:



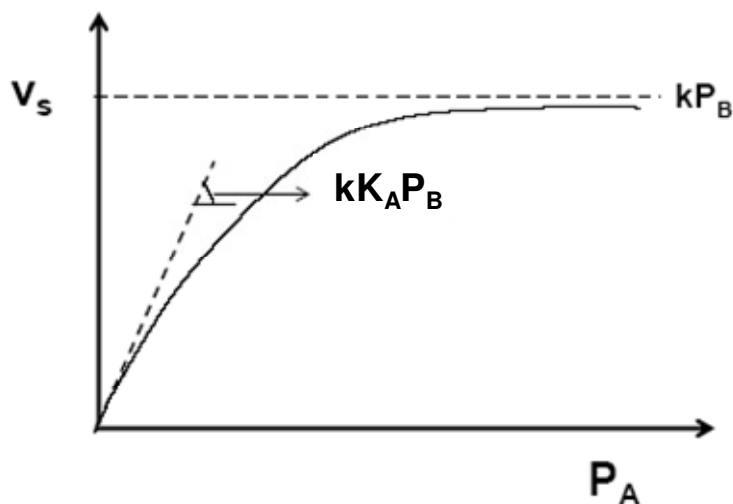
Esquemáticamente, la reacción tendría lugar a través de un estado de transición de la forma:



De acuerdo con el mecanismo, y asumiendo la etapa de reacción como etapa

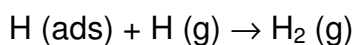
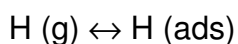
lenta, podemos escribir $v_s = k\theta_A P_B$ de donde $v_s = \frac{kK_A P_A P_B}{1 + K_A P_A}$

Tal y como se aprecia en la figura, en el límite de adsorción débil, $K_A P_A \ll 1$, se obtiene: $v_s \approx kK_A P_A P_B$, ecuación de orden dos global y en el límite de adsorción fuerte, $K_A P_A \gg 1$, $v_s \approx kP_B$, ecuación de orden uno.



Por ejemplo la combinación de dos átomos de H para dar hidrógeno molecular, $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$. Experimentalmente se observa que es de orden 1 respecto a la presión de hidrógeno atómico a temperaturas bajas y de orden 2 a temperaturas altas.

Esta observación se puede explicar con un mecanismo:



La ley de velocidad que corresponde a este mecanismo es:

$$v_s = \frac{kK_H P_H^2}{1 + K_H P_H}$$

Como $\Delta H_{\text{ads}} < 0$, a temperaturas bajas K_H es grande y $v_s \approx kP_H$, (orden 1); mientras que a temperaturas altas la constante de adsorción disminuye, cumpliéndose que $K_H P_H \ll 1$ y, por tanto, $v_s \approx k'P_H^2$ (orden 2).

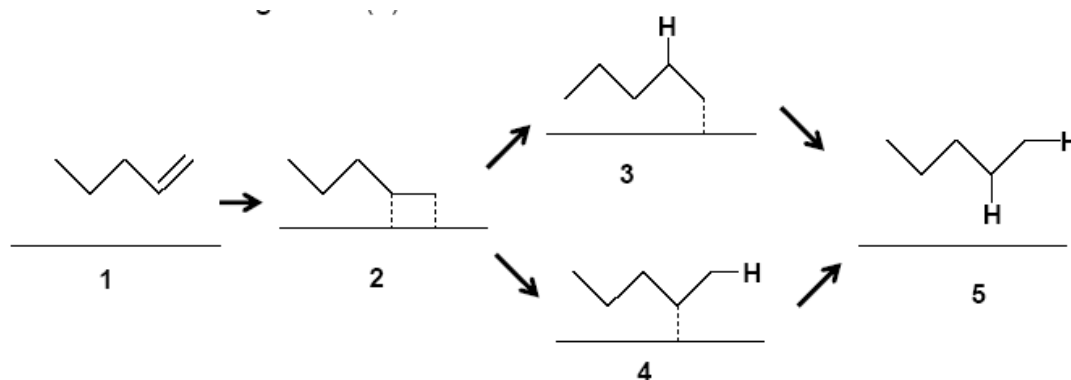
10. Ejemplos de interés industrial

a) Hidrogenación de alquenos

La hidrogenación de alquenos se utiliza para obtener grasas comestibles a partir de aceites vegetales o animales. Los aceites como el de soja tienen la estructura $\text{CH}_2(\text{O}_2\text{CR})\text{CH}(\text{O}_2\text{CR}')\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CR}''$, donde R, R' y R'' son cadenas hidrocarbonadas con varios dobles enlaces. Si hay muchos dobles enlaces el aceite es susceptible de oxidación atmosférica y se enrancia. Normalmente se

realiza una hidrogenación parcial controlada en la que el aceite líquido se transforma en sólido.

Mecanismo: el alqueno (1) se adsorbe formando dos enlaces con la superficie (2), sobre el cual se ha producido también quimiadsorción disociativa de H_2 . Cuando se forma un enlace alqueno-H se rompe una de los enlaces alqueno-superficie (3,4). La formación de un nuevo enlace alqueno-H libera el hidrocarburo hidrogenado (5).



El mecanismo en etapas se evidencia por el hecho de que aparezcan isómeros del alqueno de partida. El alqueno parcialmente hidrogenado (4) puede deshidrogenarse de nuevo (6) y desorberse como (7). Si los dos hidrógenos actúan simultáneamente esto no podría producirse.

b) Oxidación parcial de productos orgánicos

La oxidación completa de productos orgánicos, como los alquenos, conduce a CO_2 y H_2O . Más interesante en la oxidación parcial a compuestos de interés. Por ejemplo la oxidación de propeno a acroleína ($CH_2=CHCHO$) que es el punto de partida para varios procesos industriales. Igualmente, la oxidación de eteno a etanal, etanol, acetato de vinilo ($CH_3COOH=CH_2$) en presencia de acético o cloruro de vinilo ($CLCC=CH_2$, en presencia de Cl_2) son etapas iniciales de muchas industrias químicas.

Las reacciones transcurren sobre catalizadores metálicos o sobre óxidos mixtos y son procesos muy complejos. Por ejemplo, la oxidación de $CH_2=CHCH_3$ a $CH_2=CHCHO$ sobre molibdato de bismuto: i) adsorción de propeno perdiendo un hidrógeno y dando lugar al radical alilo,

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\bullet$; ii) un oxígeno de la superficie reacciona con el radical para formar acroleína que se desorbe. El átomo de hidrógeno reacciona con un oxígeno de la superficie para formar H_2O ; iii) la superficie se regenera a partir de oxígeno molecular del gas. Esta secuencia supone un gran esfuerzo para la superficie y algunos materiales se rompen por fatiga.

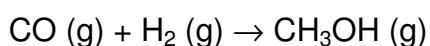
c) Cracking y reforming.

Muchas de las moléculas orgánicas de pequeño tamaño utilizadas en la industria química se obtienen cortando hidrocarburos de cadena larga procedentes del petróleo. La fragmentación de estos hidrocarburos inducida catalíticamente se denomina 'cracking' y se realiza sobre alúmino-silicatos ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, zeolitas). Estos catalizadores actúan formando moléculas más ramificadas. Estos isómeros, más cortos, se queman de forma más suave y eficaz en motores de combustión interna.

El 'reforming' o reconstrucción catalítica utiliza un catalizador de doble función, mezcla de platino u alúmina. El platino proporciona la función metal, catalizando la hidrogenación y deshidrogenación y la alúmina la función ácida. Primero el hidrocarburo se quimisorbe sobre el platino. El hidrocarburo pierde dos átomos de hidrógeno formando un alqueno. El alqueno migra a una posición ácida donde acepta un protón y se une a la superficie como ion carbonio. Este ion se puede romper, isomerizarse a formas más ramificadas o formar anillos. Al final se obtiene una mezcla de pequeñas moléculas que pueden separarse y utilizarse como materias primas.

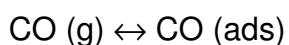
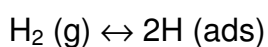
d) Hidrogenación de monóxido de carbono

La reacción global es:

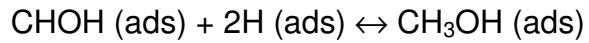


Y se cataliza mediante una mezcla de NiO/Cu.

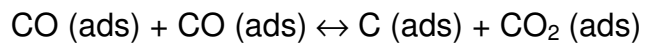
Este proceso sigue formalmente un mecanismo de tipo Langmuir-Hinshelwood, donde tanto el CO como el H_2 sufren quimiadsorción (éste último disociativa)



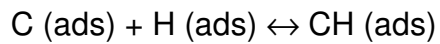
Los reactivos quimiadsorbidos reaccionan en un proceso que contiene varias etapas:



Este mismo proceso puede conducir a la formación de hidrocarburos, dependiendo de las condiciones experimentales. Si el CO adsorbido reacciona con otras moléculas de CO adsorbido:



El carbono adsorbido puede reaccionar ahora fácilmente con el hidrógeno monoatómico para dar una cadena de reacciones que conducen a la formación de hidrocarburos. Los pasos iniciales serían:



...