

CATÁLISIS HETEROGÉNEA: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS (PARTE I)

HETEROGENEOUS CATALYSIS: PREPARATION OF SOLID CATALYSTS (PART I)

Dra. Alicia Rodríguez-Gregorich, Dr. Luis B. Ramos-Sánchez

Facultad de Química, Universidad de Camagüey, Cuba.
alicia.rodriguez@reduc.edu.cu

RESUMEN

La catálisis heterogénea ha alcanzado un gran auge en los últimos años debido a las múltiples ventajas que presentan los catalizadores sólidos frente a los convencionalmente utilizados en reacciones catalíticas homogéneas. La mayoría de los procesos, entre (85-90) por ciento, emplean catalizadores para convertir materias primas en productos de valor agregado. Importantes avances se reportan en el desarrollo de nuevos productos con la introducción de nuevos catalizadores sólidos, entre los que destacan aquellos ligados al descubrimiento de procesos que evitan el daño al medio ambiente, y al potencial aprovechamiento de fuentes energéticas distintas al petróleo, entre otros. En este trabajo se analiza información publicada sobre el tema, la que no es suficientemente amplia pero permite abordar los métodos que pueden emplearse en la preparación de catalizadores sólidos y la selección de las condiciones experimentales de su obtención para lograr una efectiva actividad catalítica y la mejor alternativa de diseño.

Palabras clave: catálisis heterogénea, catalizadores sólidos.

ABSTRACT

At the present time, the heterogeneous catalysis constitutes one process that offers many advantages for the development of economic and effective methods in order to obtain already well-known substances, being the preparation of the solid

catalysts a fundamental stage in order to reach successes in the results. In this work, information published on the topic is analyzed. It is not wide enough but it allow to approach the methods that could use in the preparation of solid catalysts and the selection of the experimental conditions of their obtaining in order to achieve an effective catalytic activity and the better alternative of design.

Keywords: heterogeneous catalysis, solid catalysts.

INTRODUCCION

Las reacciones químicas sobre sólidos catalíticos ocurren, frecuentemente, mediante transformaciones secuenciales multietapas que involucran la formación de compuestos intermediarios. Por esta razón, los diferentes centros activos superficiales no necesitan estar necesariamente en contacto mutuo dentro de dimensiones atómicas. Se pueden separar las funciones a distancias características de la difusión molecular superficial, típicamente de unos pocos micrones. Esto simplifica significativamente el diseño del catalizador al permitir mejoras independientes de las funciones catalíticas requeridas.

En este trabajo se muestran cuáles pueden ser las técnicas más apropiadas para la preparación de catalizadores sólidos.

FUNDAMENTACION TEORICA

La elaboración de catalizadores sólidos constituye el know-how de todo proceso catalítico, pues gran parte de sus propiedades y su influencia en el proceso principal dependen de las condiciones experimentales de su obtención. Tales procesos, conocidos también por catálisis, pueden ser: homogéneos o heterogéneos [14, 15]. Algunas ventajas y desventajas entre ambos tipos de catálisis se muestran en la tabla. [3].

Tabla
Ventajas y desventajas de ambos tipos catálisis

No	Criterios de medida	Catálisis Homogénea	Catálisis Heterogénea
1	Selectividad	Alta	Variable
2	Actividad	Alta	Variable
3	Condiciones de reacciones	Moderadas	Severas
4	Tiempo de uso del catalizador	Variable	Prolongado
5	Variabilidad en las propiedades electrónicas	Son posibles	No posibles
6	Mecanismo	Posiblemente bajo determinadas condiciones	Muy complejo
7	Impacto económico y ambiental	Mayor	Menor

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 [3, 11].

Criterios generales de la preparación de catalizadores sólidos

Trabajar con camas de aglomerantes catalíticos, fluidizadas o empacadas, puede introducir factores complicantes debido a la naturaleza multipartículas de estos sistemas y por ende, a su proceso de fabricación. La técnica de elaboración de estos materiales depende fundamentalmente de la forma y tamaño de poros que se deseen lograr [12, 13].

Debido a esta particularidad, Walas plantea que a escala de laboratorio e industrial, los procesos que más relevancia tienen para lograr las cualidades deseadas son los de preparación de mezclas, formación de lodos, seguidos del conformado, y el secado o calcinación [15].

Los catalizadores sólidos pueden prepararse en polvos, gránulos, cilindros, anillos y esferas. A veces se mezclan el portador y el catalizador en estado polvo y después se le da a la mezcla la forma adecuada; en otros casos, se dispone el material activo sobre la superficie del portador, al que previamente se le ha dado la forma conveniente. No obstante, la deposición sobre el soporte puede efectuarse por varios métodos [15]:

1. Impregnación por inmersión del portador en una disolución de una sal del catalizador, seguida del secado y conversión en la forma activa. Este método

sencillo tiene el inconveniente de que durante el secado la sal emigra hacia la superficie externa, dejando descubierta parte de la superficie interna.

2. Precipitación, realizada también por inmersión del portador, empleando un agente químico para depositar el catalizador por precipitación sobre la superficie.

3. Co-precipitación del portador y del catalizador a partir de una disolución, seguida del conformado y secado.

4. Mezcla en húmedo de los componentes para formar un lodo, seguido de conformación y secado.

5. Pulverización o rociado de la superficie externa cuando el sólido no es poroso.

6. Otras técnicas son: electro-deposición, adsorción del líquido o vapor y deposición sobre la superficie del portador por descomposición química.

En general, los procesos de impregnación del material activo sobre la superficie del portador inicialmente implican la selección de un soporte y después, una secuencia de pasos tal como la propuesta por Blanco y Linarte, quienes plantean un orden general para la preparación de catalizadores soportados [2]:

1. Evaluación del transportador ó soporte.
2. Contacto del transportador con la disolución impregnante.
3. Eliminación del exceso de disolución y secado.
4. Calcinación-activación.

Recientemente, se ha precisado que los catalizadores soportados se basan en la disposición de uno o más componentes activos sobre la superficie de un soporte y que el principal propósito es conseguir una buena dispersión de la fase activa y buena estabilidad contra la sinterización [5, 11].

Otros autores, como Ertl, refieren que tales catalizadores se preparan por un proceso de varias etapas: deposición de una disolución de una sal soluble del elemento activo sobre el soporte, secado, y calcinación [4-6, 7].

Generalmente, estos procedimientos son muy complejos ya que en ellos intervienen un gran número de variables las que, a su vez, guardan una estrecha relación con el posterior comportamiento del catalizador. En resumen, factores determinantes son [11]:

- Precio y disponibilidad de la materia prima.
- Propiedades físicas y químicas.
- Área superficial y tamaño y distribución de poros.
- Actividad para la reacción, selectividad y regeneración.

Teniendo en cuenta lo antes señalado, la mayoría de los autores dedicados hoy a la catálisis heterogénea consideran en la síntesis de los catalizadores la influencia que

las condiciones experimentales de su obtención puedan tener sobre la actividad catalítica posterior y en la selección de la mejor alternativa [11].

De hecho, uno de los problemas que se plantea en la preparación de catalizadores sólidos es, encontrar un método que permita dispersar la fase activa metálica, con la mayor extensión posible sobre la superficie del soporte para tener mayor cantidad de sitios activos y por lo tanto, una mayor eficiencia [11].

A pesar de estas complejidades, desde el siglo XX el diseño de catalizadores soportados y elaborados por impregnación-precipitación, empleando uno o varios agentes químicos para depositar la fase activa, ha constituido el método más generalizado. A favor de ello, el desarrollo tecnológico ha permitido proponer metodologías más efectivas [1-9]:

1. Placas porosas filtrantes a partir de la impregnación de un material orgánico en sólidos cerámicos: pueden utilizarse óxidos (alúmina), sílice y arcillas de diferentes características.

Se colocan las materias primas trituradas en agua junto con el agregado de aditivos para lograr una determinada consistencia. Se sumerge el sólido en dicha suspensión acuosa para que se impregne, eliminando el excedente por compresión. Se seca la esponja y se calcina a una determinada temperatura, quedando una muestra cerámica que adquiere las propiedades de las materias utilizadas.

2. Placas porosas filtrantes de vidrio: consiste en mezclar vidrio molido a un determinado tamaño de partícula junto con una sal soluble en agua para luego, elaborar placas prensadas con esta mezcla. El material poroso resulta de la calcinación de las placas y el posterior lavado de las sales.

3. Materiales con porosidad cerrada y aislada, mediante formación de burbujas de gas dentro de la estructura cerámica: utilizando los mismos materiales del primer caso, se prepara una suspensión acuosa a la que se agrega una sustancia para generar gases por descomposición térmica o reacción química; luego se seca el material que queda con las burbujas retenidas. Por último, se calcina obteniéndose una estructura final de elevada porosidad.

Otro procedimiento muy utilizado es el empleado por Ibáñez y col. para la preparación y caracterización de catalizadores de vanadio soportados sobre saponita pilareada [8-10]:

Un polication Al^{3+} se prepara por hidrólisis cuidadosa de una disolución de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con NaOH , utilizando una relación $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$, tras envejecer 16 h la disolución del polication se añade lentamente sobre una suspensión previamente preparada (12 h antes) de la arcilla en agua, utilizando una relación de 5 mmol de Al^{3+} por gramo de arcilla. Tras dejar en contacto la disolución del polication y la de la arcilla durante 5 h, el sólido se filtra, se suspende la menor cantidad de agua posible (agua bidestilada), se introduce en una membrana de diálisis y se lava por este procedimiento durante 4 días. Tras esto el sólido se extrae y se comprueba la ausencia de cloruros.

Se procede a su secado en estufa (50–60) °C dando lugar a una saponita intercalada. Este sólido se calcina en atmósfera de aire a 500 °C mediante una rampa de calentamiento de 1 °C por minuto y se mantiene a esta temperatura durante 4 h dando lugar a la saponita pilareada.

Además de estas metodologías, se continúa estudiando la aplicación de otras técnicas como sol-gel o incorporación de micro-esferas de vidrio o materia orgánica en las suspensiones, también para generar poros en la estructura cerámica. Así mismo, se caracterizan las propiedades de estos materiales, determinándose sus propiedades mecánicas, porosidad, permeabilidad y se realizan observaciones de la microestructura por microscopía óptica y electrónica [9-15].

CONCLUSIONES

Se muestra en la revisión un progreso continuo en los últimos años para muchos procesos que emplean catalizadores sólidos. El empleo de soportes, constituidos por óxidos, fundamentalmente no metálicos, ha estado encaminado al perfeccionamiento del control y diseño de los sitios activos.

En varias de las técnicas de preparación de catalizadores soportados por deposición, intercalado o impregnación, los principios básicos de la adsorción química juegan un papel predominante.

Basados en el desarrollo de ambos, reactores y catalizadores, la preparación de los catalizadores soportados en zeolitas destaca entre los principales por sus bajos costos, así como el apoyo en nuevos avances en la química del sol-gel y la síntesis de nuevas clases de materiales tales como los metales de composición orgánica, proporcionando un impulso a mejores vías de preparación de catalizadores.

BIBLIOGRAFIA

1. ALVEZ, G. y col. Arcillas pilareadas II. Hidrodesulfuración de tiofeno sobre catalizadores Ni, W soportados sobre arcillas pilareadas. Boletín de la Sociedad Chilena de Química, Santiago de Chile. 1999. Págs. 44-47.
2. BLANCO, J., y R. Linarte. Catálisis. Fundamentos y Aplicaciones Industriales. Ed. LIMUSA, México, 1979.
3. BROWN, A. Consideraciones sobre el estudio de catálisis homogénea y heterogénea. Revista ICIDCA sobre los Derivados de la Caña de Azúcar, La Habana, vol. XXXIX, No. 1. 2005. Págs. 10-14.
4. CHEN, N.Y. y T. E. Degnan. Industrial catalytic applications of zeolites. Chem. Eng. Prog. No. 32. 1988.
5. NIC. Informe del Consejo Nacional de Investigaciones, Washington. 1992.
6. ERTL, G., y col. Preparation of solids catalyst. Ed. Weinheim, Willy-VCH, Alemania, 1999.
7. GÓMEZ, J. M. Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas. Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Ingeniería Química, Universidad Complutense de Madrid, España, 2001.

8. HARRIS, J. R., D. R. Battiste y B. J. Bertus. Cracking Catalysts Comprising Pilared Clays. Informe publicado por Phillips Petroleum Company, USA, 1988.
9. HEVIA, R. Investigación y desarrollo de materiales cerámicos porosos. Noticias SEGEMAR. Boletín No. 10. Buenos Aires. Argentina. 2002. Págs. 3-4.
10. IBÁÑEZ, A. y col. Preparación y caracterización de catalizadores de Vanadio soportados sobre saponita pilareada. Revista Afinidad, vol. LXI, No. 510. 2004. Págs. 161-168.
11. OZKAN, U. Design of heterogeneous catalyst. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2009.
12. SATTERFIELD C. N. Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, 2da Ed., McGraw-Hill, New York, 1991.
13. SMITH, J. M.: Chemical Engineering Kinetics. Ed. Revolucionaria, La Habana, Cuba, 1979.
14. STARK, W. "How to make catalysts" Conferencia presentada en el Institute of Chemical and Bioengineering. Zürich, Alemania, 2005.
15. WALAS, S. M.: Cinética de Reacciones Químicas. Ed. Pueblo y Educación, La Habana, Cuba, 1979.

Recibido: Septiembre de 2010

Aprobado: Abril de 2011

Dra. Alicia Rodríguez-Gregorich. Facultad de Química, Universidad de Camagüey, Cuba. alicia.rodriguez@reduc.edu.cu