

EDUARDO CHOREN
Laboratorio de Superficies
Escuela de Ingeniería Química
Universidad del Zulia
Apartado 526
Maracaibo, Venezuela

CATALISIS EN LA FACULTAD DE INGENIERIA

RESUMEN

El Método de las Reacciones Sonda es presentado como un método sencillo y versátil para el estudio de los estados de catalizadores, mecanismos de reacción e interacción metal-soporte en catalizadores metálicos soportados. El método se compara con las técnicas tradicionales de caracterización de estos catalizadores, y además se describen algunos de los hallazgos más resaltantes.

ABSTRACT

The Method of Probe Reactions is presented as a simple and versatile method to study states of catalysts, reaction mechanisms and metal-support interaction in supported metal catalysts. This method is compared to the usual techniques for catalyst characterization and it is also described some of the important results.

ALGO DE HISTORIA

La investigación en catálisis en el Zulia se inicia con la creación del Laboratorio de Superficies en la Facultad de Ingeniería, en 1975, por iniciativa de José Hernández y Eduardo Choren. Además de la formación de especialistas en el área de catálisis, uno de los logros más relevantes alcanzados por este Laboratorio es el desarrollo del Método de las Reacciones Sonda, como un medio sencillo y versátil para el estudio de los estados de catalizadores, mecanismos de reacción e interacción metal soporte en el caso de catalizadores metálicos soportados, entre otros. [1, 2]

Desde que se conociera la actividad catalítica de los metales en las reacciones de hidrogenación, se planteó la búsqueda de algún método que permitiera medir la actividad específica de los catalizadores. Las correlaciones con las características cristalinas del metal son puramente especulativas pues los métodos físicos de observación tales como la difracción de rayos X o la microscopía electrónica son impotentes para estudiar los catalizadores con bajo contenido y alta dispersión del metal sobre el soporte (usualmente alúmina, sílice o zeolitas), que son los más importantes. Tras varias décadas de búsqueda, en 1952,

postulando que la parte activa eran los átomos superficiales de metal, G.K. Borekov propone para medirlos, la adsorción de hidrógeno sobre catalizador reducido y limpio. En 1960, en dos publicaciones simultáneas en el *Journal of Physical Chemistry*, L. Spenadel y M. Boudart por una parte y S.F. Adler y J.J. Keavney, por otra, respaldan la proposición de Borekov, aceptando la estequiometría del investigador ruso de un átomo de hidrógeno adsorbido por cada átomo de platino superficial. Al poco tiempo, el mismo Boudart, en colaboración con J.E. Benson, proponen la titulación del oxígeno adsorbido -por exposición del catalizador al aire- con hidrógeno gaseoso, como método más simple y preciso, postulando esta vez que la estequiometría del oxígeno era igual a la del hidrógeno: dos átomos de hidrógeno reaccionan con el oxígeno adsorbido para dar agua que es retenida por el soporte, dejando libre un átomo de platino que tomará un tercer átomo de hidrógeno, con lo cual las cantidades de hidrógeno consumido se triplican, disminuyendo el error relativo de las mediciones. La titulación de hidrógeno adsorbido con oxígeno gaseoso es prácticamente un corolario de la anterior. Con posterioridad, Boudart introduce los conceptos de reacciones *demandantes* y *no demandantes*, es decir, respectivamente, las que ocurren solamente en ciertos lugares de la superficie y aquellas en las cuales toda la superficie es apta para la reacción. Esto lo lleva a reconocer que la fracción de metal expuesto es una cota superior del número de sitios activos.

A principios de la década de los '80 se iniciaron los estudios de estos métodos en el Laboratorio de Superficies y se observó que los procesos que ocurrían sobre la superficie eran mucho más complejos de lo que la literatura permitía suponer. Trabajando sobre catalizadores de platino sobre alúminas *gamma* y *eta* se advertía que la relación entre las titulaciones de oxígeno con hidrógeno y de hidrógeno con oxígeno, repetidas en secuencia cíclica no respetaba la estequiometría del agua (hecho ya comentado por Carberry), sino que, a partir de un valor inicial del orden de 1.5, iba aumentando en los ciclos sucesivos para aproximarse al valor teórico de 2. Entre las causas posibles la más probable era una modificación del estado (metastable) del metal bien por reordenamiento durante la oxidación, o bien por efecto de la fuerte exotermicidad de la formación de H_2O .

Estos hechos obligaban a replantear el problema. La medida de la actividad de un catalizador está dada por lo que se conoce como *turnover number* (N), es decir, el número de veces que una reacción ocurre por sitio activo

y por unidad de tiempo. Las dimensiones de N serán T^{-1} . En consecuencia ¿por qué postular estequiometrías para evaluar una supuesta fracción de metal expuesto si lo que es necesario conocer es el número de sitios activos? La respuesta a esta pregunta puede ser dada con otra pregunta: si un dado catalizador está destinado a la hidrogenación de olefinas, por ejemplo, ¿por qué no utilizar esta misma reacción para medir de manera directa los sitios activos para esta reacción? La aplicación de este nuevo enfoque tuvo proyecciones mucho más amplias que las que pudieron pensarse inicialmente.

Se decidió, pues, titular con pulsos de etileno en una corriente de helio o argón el hidrógeno que quedaba adsorbido luego de la reducción del catalizador. Los primeros resultados fueron sorprendentes: las cantidades de hidrógeno activo determinadas de este modo eran muy superiores a las esperadas. Además, estas cantidades aumentaban cuando los tiempos de reducción se hacían mayores hasta un valor asintótico del orden de tres átomos de hidrógeno por átomo de platino total. Se hicieron numerosos cambios en las condiciones de operación para asegurar que los valores encontrados no eran efecto de una técnica equivocada. La reproducibilidad de los resultados se hizo incuestionable. Dado que el valor para el hidrógeno -al que se denominó con la sigla NAH, Número de Hidrógeno Activo, en inglés- obtenido por este método aumentaba, como ya se dijo, con el tiempo de reducción, mientras la "fracción de metal expuesto", medida por el método tradicional de adsorción de hidrógeno, permanecía constante, se llevó a cabo una serie de cuidadosas mediciones cinéticas en flujo, en un microrreactor. Se halló que mientras el valor de N permanecía rigurosamente constante si se utilizaba en NAH para su cálculo, aumentaba injustificadamente si como expresión del número de sitios activos se usaba el valor obtenido por quimisorción de hidrógeno.

Sin entrar en el detalle de las variantes, la aplicación del Método de Reacciones Sonda -como se le llamó- permitió un número considerable de hallazgos -varios de ellos en conflicto con la literatura- y comprobaciones, entre las cuales cabe señalar:

- El soporte juega un papel importante en el comportamiento del catalizador. Mientras la alúmina incrementa (en catalizadores de platino) el número de sitios activos, la sílice disminuye ese número en un tercio de la cantidad determinada por quimisorción de hidrógeno.

- La hidrogenación de ciclopropano a propano es *no demandante*.

- La hidrogenación de benceno es *demandante*. La etapa determinante de la velocidad de reacción es la formación de un complejo *sigma* con el metal. La reacción se completa solamente con hidrógeno de la fase gaseosa.

- Una molécula de etileno ocupa estadísticamente cuatro sitios aptos para adsorber hidrógeno.

- Para que la hidrogenación de una olefina tenga lugar uno de los reactantes debe estar presente en la fase gaseosa.

Los artículos que se enviaban con estos resultados a las revistas internacionales fueron rechazados de manera sistemática durante varios años. A principios de 1988 visitó Maracaibo el profesor Boudart, invitado al IX Encuentro Nacional del Catálisis. Con ese motivo se le habían enviado a Estados Unidos los borradores de dos de los trabajos para su estudio. Tras varias horas de discusión en el Laboratorio se mostró entusiastamente sorprendido con los resultados y las interpretaciones. A fines de 1988 se consigue publicar un artículo con la descripción del método y en diciembre de 1990 otro, pero un tercero está en discusión desde hace un año con alternativas dignas de una picaresca científica. En esta áspera historia hay interesantes evidencias acerca del prejuicio en el medio científico.

El método de la hidrogenación de etileno como reacción sonda también se ha aplicado con éxito para caracterizar catalizadores de Pt/SiO_2 [2] y catalizadores bimetalicos $Pt-Sn/Al_2O_3$ [3,4] y en el estudio de la hidrogenación de benceno e hidrogenólisis de ciclopropano [5]. También se han estudiado catalizadores sulfurados de $CoMo/Al_2O_3$ utilizando la reacción de metilmercaptano como reacción sonda [6].

Esta línea de investigación se continuará con el estudio de paladio y níquel soportados, combinando el uso de moléculas y reacciones sonda con observaciones espectroscópicas para correlacionar sus propiedades con las del platino, en la búsqueda de las leyes que regulan el comportamiento catalítico de los metales de transición. Igualmente se estudiarán catalizadores bimetalicos $Pt Mo/Al_2O_3$ y catalizadores sulfurados $CoMo/Al_2O_3$.

En los estudios de adsorción en arcillas, los resultados indican que el mecanismo de adsorción de hidrocarburos no saturados por arcillas activas comprende una serie compleja de procesos que implican adsorción reversible e irreversible, polimerización (o condensación), ciclación, y frecuentemente coquización a temperatura ambiente [7].

En el Laboratorio de Refinación y Petroquímica se ha iniciado el estudio de la actividad y selectividad de catalizadores para la transformación de metano a productos más valiosos; para ello se han preparado diferentes catalizadores basados en metales, sus óxidos y sales soportados en Al_2O_3 y SiO_2 [8].

REFERENCIAS

[1] CHOREN, E.; HERNANDEZ, J.; ARTEAGA, A.; ARTEAGA, G.; LUGO, H.; ARRAEZ, M.; PARRA, A. y SANCHEZ, J.: "Characterization of Supported Platinum by a Probe Reaction". Catal. Letters 1, 1988, 283.

[2] CHOREN, E.; HERNANDEZ, J.O.; ARTEAGA, A.; ARTEAGA, G.; LUGO, H.; ARRAEZ, M.; PARRA, A. y SANCHEZ, J.: "Catalyst Characterization by a Probe Reaction". Catal., 126, 388 (1990).

[3] PARRA, A.; SANCHEZ, J.; CHOREN, E.; HERNANDEZ, J. y LUGO, H.: "Caracterización de Catalizadores Metálicos Soportados mediante el Método del Número de Hidrógeno Activo". VIII Encuentro Nacional de Catálisis, IUT, Caracas (1987).

[4] SEGOVIA, N.; SANCHEZ, J.; CHOREN, E.; ARTEAGA, G. y ARTEAGA, A.: "Caracterización de Catalizadores PtSn/Al₂O₃ mediante una reacción sonda"; a ser publicado en la Revista Técnica de Ingeniería, Universidad del Zulia.

[5] CHOREN, E.; EL CHAAR, L.; HERNANDEZ, J.; ARTEAGA, G.; ARTEAGA A. y SANCHEZ, J.: "Catalyst Characterization

by a Probe Reaction. II.- Cyclopropane Hydrogenolysis and Benzene Hydrogenation on platinum-alumina Catalyst", enviado para publicación en el Journal of Catalysis.

[6] PERDOMO, Y.; ARTEAGA, A.; SANCHEZ, J.; ARTEAGA, G. y CHOREN, E.: "Caracterización de Catalizadores de Hidrotratamiento del tipo CoMo/Al₂O₃ mediante el uso de una Reacción Sonda", a ser publicado en la Revista Técnica de Ingeniería, Universidad del Zulia.

[7] XXXIX CONVENCION ANUAL DE ASOVAC: "Naturaleza de los Sitios de Adsorción en las Arcillas", U.C.V., Caracas, 1989.

[8] LUGO, H.: Proyecto CONDES, Universidad del Zulia.

Recibido el 17 de Abril de 1991

Una de las principales causas de la contaminación del medio ambiente es el uso indiscriminado de plaguicidas y pesticidas. Estos productos químicos, al ser aplicados en exceso, se acumulan en el suelo y en el agua, afectando a la flora y fauna silvestres. Además, pueden ser inhalados o ingeridos por las personas, causando graves problemas de salud. Por lo tanto, es necesario utilizar estos productos de manera responsable y seguir las instrucciones de uso para evitar daños al medio ambiente y a la salud humana.

El uso responsable de plaguicidas y pesticidas implica aplicarlos solo cuando sea necesario y en la dosis adecuada. También es importante utilizar métodos de control biológico y otras técnicas de manejo integrado de plagas para reducir la dependencia de productos químicos. Además, es fundamental educar a la población sobre los riesgos de estos productos y promover prácticas agrícolas sostenibles que minimicen el uso de plaguicidas.